

化工

百科全书

13

羟基苯甲醛——山梨酸

qiang—shan

化工百科全书

第 13 卷

羟基苯甲醛—山梨酸

qiang — shan



化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化工百科全书 (第 13 卷) / 《化工百科全书》编辑委员会, 化学工业出版社《化工百科全书》编辑部编. —北京: 化学工业出版社, 1997

ISBN 7-5025-0850-3

I. 化… II. ①化… ②化… III. 化学工业-百科全书
IV. TQ-61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 00130 号

化工百科全书

第 13 卷

《化工百科全书》编辑委员会

化学工业出版社《化工百科全书》编辑部 编

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

化学工业出版社印刷厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 62 1/2 字数 2256 千字

1997 年 2 月第 1 版 1997 年 2 月北京第 1 次印刷

印数: 1-5200

ISBN 7-5025-0850-3/TQ·495

定 价: 103.00 元

版权所有 盗印必究

凡购买化工版的图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 请与本社发行部调换。

编 辑 委 员 会

主 任 陈冠荣

副主任 陈 鑑 远 时 钧 朱亚杰

委 员 (以姓氏汉语拼音为序)

陈冠荣 化学工业部

陈 鑑 远 化学工业部

陈敏恒 华东理工大学

成思危 化学工业部

戴行义 中国科学院上海有机化学研究所

郭丰文 国家医药管理局科学技术信息研究所

蒋兰荪 前上海市化工局

林文新 化学工业部北京化工研究院

马福康 中国有色金属总公司

闵恩泽 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

申葆诚 中国科学院生态环境研究中心

时 钧 南京化工大学

孙亦樾 北京大学

汪家鼎 清华大学

王 夔 北京医科大学

王梦蛟 化学工业部北京橡胶工业研究设计院

王 震 化学工业部沈阳化工研究院

魏文德 化学工业部北京化工研究院

许志宏 中国科学院化工冶金研究所

印德林 中国国际信托投资公司天津工业发展公司

余国琮 天津大学

俞福良 中国轻工总会

袁晴棠 中国石油化工总公司

袁 一 大连理工大学

- 张建侯** 天津大学
- 张建秋 中国石油化工总公司北京燕山石油化工公司研究院
- 张孝文 国家教育委员会 清华大学
- 周春晖 浙江大学
- 朱康福 中国石油化工总公司石油化工规划院
- 朱亚杰** 石油大学 (北京)
- 朱曾惠 化学工业部中国化工信息中心

特 约 编 审

(以姓氏汉语拼音为序)

- 白庚辛 化学工业部北京化工研究院
- 蔡建新 化学工业部中国化工信息中心
- 陈士元 中国石油化工总公司发展部
- 陈五平 大连理工大学
- 戴元法 化学工业部上海化工研究院
- 傅积赓 化学工业部中国化工信息中心
- 高 榕** 化学工业部沈阳化工研究院
- 郭寿源 前上海市化工局
- 贺英侃 化学工业部北京化工研究院
- 居滋善 化学工业部原化工司
- 李仁利 北京医科大学
- 李宗成 化学工业部沈阳化工研究院
- 李祖彭 北京合成纤维厂
- 林兆安 山西省化工研究所
- 吕百龄 化学工业部北京橡胶工业研究设计院
- 吕允文 清华大学
- 苏健民 清华大学
- 汪有明 北京有色金属研究总院

吴东棣	华东理工大学
夏求真	化学工业部化学肥料工业技术开发中心
萧成基	化学工业部北京化工研究院
熊尚彬	化学工业部天津化工研究院
徐昌运	化学工业部晨光化工研究院
许文思	国家医药管理局上海医药工业研究院
尹宗伦	中国食品发酵工业研究所
应圣康	华东理工大学
俞俊棠	华东理工大学
张椿年	国家医药管理局上海医药工业研究院
朱启亨	化学工业部化学肥料工业技术开发中心
朱惟雄	中国石油化工总公司石油化工科学研究院

参 见 条

Q

亲和色谱 见分析方法
青霉素 见抗生素
氢甲酰化 见羰基合成
氢醌 见苯二酚
氢溴酸 见溴化合物
氢氧化钠 见烧碱
清漆 见涂料 1. 综述
氰亚铁酸盐 见铁化合物
球蛋白 见血液 2. 血液分离
驱避剂 见杀虫剂
去甲肾上腺素 见神经调节剂
炔醇 见醇
炔属二醇 见醇

R

燃料电池 见电池
热分析 见分析方法
热敏材料 见敏感材料
热塑性弹性体 见橡胶 2. 合成橡胶
热污染 见环境污染
人造宝石 见人工晶体
人造丝 见再生纤维素纤维
人造血管 见人工器官与体内植入器件

壬二酸 见二元羧酸
容量分析 见分析方法
容器 见包装器材；压力容器
溶剂抽提 见萃取 2. 液-液萃取；石油炼制

乳化和乳化剂
乳脂
乳酸

见乳状液
见氰醇
见羟基羧酸及其衍生物

S

三苯甲烷染料
三噁烷
1,3,5-三甲苯
三聚氰胺
三聚氰酸
三聚乙醛
三氯甲苯
三羟甲基丙烷
三羟甲基乙烷
三乙醇胺
扫描电子显微镜
色氨酸
杀螟松
晒蓝图
山梨醇

见阳离子染料及碱性染料
见甲醛
见多甲基苯
见氰胺类化合物
见氰尿酸和异氰尿酸
见乙醛
见氯代烃
见多元醇
见多元醇
见烷醇胺
见分析方法
见氨基酸
见杀虫剂
见复印
见醇

本 卷 撰 稿 人

(以姓氏汉语拼音为序)

- 卞如濂 浙江医科大学 (祛痰、镇咳及有关药物)
- 蔡振业 大连理工大学化学工程研究所 (热交换技术; 热量传递)
- 陈丹之 西安交通大学能源与动力工程学院 (氢能)
- 陈季强 浙江医科大学 (祛痰、镇咳及有关药物)
- 陈天鹏 人工晶体研究所 (人工晶体)
- 陈万春 中国科学院物理研究所 (人工晶体)
- 陈万义 中国农业大学 (杀虫剂)
- 程侶柏 大连理工大学化工学院 (染料及染料中间体)
- 杜光庭 清华大学工程物理系核能技术研究院 (区域精炼)
- 杜 钟 中国食品发酵工业研究所 (软饮料)
- 高鸿宾 天津大学化学系 (肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇)
- 高锡永 浙江农业大学食品系 (禽和禽制品; 肉和肉制品)
- 顾汉卿 天津市泌尿外科研究所 (人工器官与体内植入器件)
- 胡性禄 中国石油化工总公司石油化工科学研究院 (润滑和润滑剂)
- 黄凤兴 化学工业部北京化工研究院 (羟基羧酸及其衍生物; 醛)
- 黄仕永 中国地质大学 (取样)
- 贾汉生 辽宁省化工研究院 (杀鼠剂)
- 姜雅君 化学工业部沈阳化工研究院 (杀菌剂)
- 金世琳 内蒙古轻工·乳品科学研究所 (乳和乳制品)
- 雷汉襄 新疆有色金属研究所 (铷和铷化合物; 铯和铯化合物)
- 李淞平 大连理工大学化学工程研究所 (热交换技术; 热量传递)
- 李外郎 北京大学化学系 (乳状液)
- 李增民 中国农业大学 (杀虫剂)
- 李 忠 太原工业大学 (氰尿酸和异氰尿酸)
- 李宗成 化学工业部沈阳化工研究院 (杀菌剂)
- 林顺义 四川省天然气化工研究院 (氰化物)
- 刘伯仁 化学工业部沈阳化工研究院 (染料加工后处理)
- 刘秀霞 化学工业部北京化工研究院 (羟基羧酸及其衍生物; 醛)
- 刘学恣 中国科学院电子学研究所 (热电能转换)
- 卢其平 中国石油化工总公司石油化工科学研究院 (燃料油)
- 阚邱棣均 中国石油化工总公司石油化工科学研究院 (润滑和润滑剂)
- 马春荣 北京理工大学 (全息照相术)
- 孟岳成 浙江农业大学食品系 (禽和禽制品; 肉和肉制品)
- 潘世霖 化学工业部沈阳化工研究院 (巯基乙酸)
- 潘秀荣 国家标准物质研究中心 (氢离子活度)
- 齐 欣 天津大学化学系 (肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇)
- 钱家麟 石油大学 (北京) (燃烧炉)

沙家俊	化学工业部沈阳化工研究院 (杀菌剂)
郎长富	天津津美饮料有限公司 (软饮料)
申泮文	南开大学 (氢化物)
施亚钧	华东理工大学 (溶剂回收)
史贤林	华东理工大学 (溶剂回收)
孙贵如	北京有色金属研究总院 (区域精炼)
唐恢同	北京大学化学系 (氟乙基化)
唐俊杰	中国石油化工总公司石油化工科学研究院 (润滑和润滑剂)
汪 瑜	四川省天然气化工研究院 (氟化物)
王常有	太原工业大学 (氟尿酸和异氟尿酸)
王树林	国家智能计算机研究开发中心 (人工智能)
王 瑛	化学工业部沈阳化工研究院 (羟基苯甲醛)
王 煜	山西大学化学系 (肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇)
王 震	化学工业部沈阳化工研究院 (染料加工后处理)
魏尔清	浙江医科大学 (祛痰、镇咳及有关药物)
吴季洪	上海化学试剂一厂 (山梨酸)
吴全德	北京大学无线电电子学系 (热电能转换)
夏彩云	化学工业部沈阳化工研究院 (杀菌剂)
萧安民	上海大学 (嘉定校区) 生物工程系 (巧克力和可可)
谢心宏	化学工业部沈阳化工研究院 (杀菌剂)
徐通明	化学工业部南京化工学院热管研究所 (热管)
杨志贤	锦西化工总厂 (氟醇)
姚蒙正	大连理工大学化工学院 (染料及染料中间体)
姚平经	大连理工大学化学工程研究所 (热交换技术)
殷筱龙	四川化工厂 (氟胺类化合物)
张 黯	北京化工大学应用化学系 (氟碳化合物)
张继炎	天津大学化工系 (噻吩与苯并噻吩)
张静方	中国印钞造币总公司银行卡印制公司 (全息照相术)
张敏恒	化学工业部沈阳化工研究院 (杀菌剂)
张守中	四川省天然气化工研究院 (氟化物)
张壮余	大连理工大学化工学院精细化工系 (染料的应用和评价)
赵晋府	天津轻工业学院食品工程系 (软饮料)
赵永丰	石油大学化工系 (北京) (氢)
郑丹星	北京化工大学化学工程系 (热泵)
周爱雨	山西省化工研究所 (热稳定剂)


本 卷 审 稿 人

参加本卷审稿工作的除编委和特约编审外，还有：

(以姓氏汉语拼音为序)

卞如濂	陈丙珍	陈正炎	邓 勃	郭崇涛
宏存茂	蒋维钧	匡定波	兰海苍	李南强
李树正	李文超	李煜昶	李正名	林立群
王常有	王迪钧	吴乾章	萧家捷	许澍翔
薛振强	叶宪曾	郁永章	张乐溥	张有衡

包合物	见笼合物和笼合作用	醇醛缩合	见醛；酮
苯酚磺酸	见磺酸	瓷	见陶瓷
苯酐	见苯二甲酸及其他苯多羧酸	磁泡存储器	见外部存储器
苯磺酸	见磺酸	磁选	见颗粒技术
苯醌	见醌	粗陶	见陶瓷
β -苯乙醇	见苯甲醇和 β -苯乙醇	促排卵药物	见计划生育药物
苯乙酸	见苯甲醇和 β 苯乙醇；香精和香料	醋酯纤维和三醋酯纤维	见纤维素醋酯纤维和三醋酯纤维
苯乙酮	见酮	催干剂	见金属皂
比色法	见颜色；分析方法	催泪剂	见化学战剂
吡哆醇	见维生素	D	
避孕药	见计划生育药物	单糖	见碳水化合物
苄基氯	见氯代烃	蛋氨酸	见氨基酸
表面硬化	见金属表面处理	氮肥	见肥料；铵化合物；尿素；酰胺类化合物
冰染染料	见显色染料	铈	见放射性药物；超导材料
丙胺	见胺	德银	见铜合金
丙醇胺	见烷醇胺	涤纶	见聚酯纤维
丙纶	见聚烯烃纤维	苾衍生物	见荧光增白剂
丙炔	见乙炔衍生物	碘化氢	见碘化合物
丙烷	见烃	碘值	见脂肪和脂油；羧酸
丙烯腈聚合物	见丙烯腈系纤维；苯乙烯系塑料	电工陶瓷材料	见陶瓷
丙烯酸酯橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶	电化学分析	见分析方法
玻璃陶瓷	见微晶玻璃	电泳沉积	见涂装过程
薄层色谱	见分析方法	电子探针	见分析方法
不饱和醇	见乙炔衍生物	电子自旋共振谱	见分析方法
不饱和聚酯	见聚酯 2. 不饱和聚酯	淀粉酶	见酶 2. 工业酶
C		淀粉酶制剂	见酶 2. 工业酶
测量仪表	见过程检测和控制	丁苯橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
茶碱类药	见平喘药	丁二酸	见二元羧酸
掺混肥料	见复混肥料	丁基橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
超纯物质	见高纯物质	丁腈橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
超级合金	见高温合金	丁酸	见羧酸
超滤	见膜技术	丁烷	见烃
沉降	见液固分离	铕	见稀土元素
赤铜矿	见铜	氩	见氩系气体
虫胶	见紫胶	毒杀芬	见杀虫剂
除漆剂	见涂料	毒重石	见钡和钡化合物
传热介质	见热交换技术	独居石	见稀土元素；钍和钍化合物
垂体激素	见激素	短杆菌酪酐	见抗生素
纯碱	见碳酸钠	对氨基苯磺酸	见磺化与硫酸盐化；苯胺及其

	衍生物	沸石	见分子筛
对苯二甲酸	见苯二甲酸及其他苯多羧酸	费-托合成	见合成气化学
多粘菌素	见抗生素	吩嗪	见抗氧化剂和抗臭氧剂；酸性染料；硫化染料
多糖	见碳水化合物	吩噻嗪	见酸性染料；精神病治疗药物
		酚醚	见醚
钡	见铂族金属	粉末涂料	见涂料
蒽	见稠环芳烃	氟硅酸镁	见氟化合物 1. 无机氟化合物
蒽醌染料	见蒽醌及其衍生物；还原染料；分散染料；酸性染料	氟化氢	见氟化合物 1. 无机氟化合物
儿茶酚	见苯二酚	氟聚合物	见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
二苯甲酮	见酮	氟塑料	见聚四氟乙烯和其他含氟聚合物
二苯甲烷及三苯甲烷	见染料及染料中间体；阳离子染料及碱性染料	浮选	见颗粒技术
二苯醚	见醚	复合肥料	见复混肥料
二芳基胺	见联苯胺和其他联苯系二胺	富马酸	见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺丁烯二酸酐
二甘醇	见乙二醇及缩乙二醇	富营养化	见环境污染
二甲基甲酰胺	见甲酸及其衍生物；脂肪族酰胺		
二氯甲苯	见氯代烃	钙镁磷肥	见磷酸、磷酸盐和磷肥
二糖	见碳水化合物	干冰	见二氧化碳
二性霉素	见抗生素	甘露糖醇	见多元醇
二氧化硫	见硫化合物	甘露糖醇六硝酸酯	见炸药
二乙醇胺	见烷醇胺	甘油酯	见干性油；脂肪和脂油
		感光材料	见摄影
发生炉煤气	见煤的气化	刚玉	见磨料；铝化合物 1. 无机铝化合物
阀门	见管道系统及长输管道	钢渣磷肥	见磷酸、磷酸盐和磷肥
钷钾铀矿	见铀和铀化合物	高碘酸和高碘酸盐	见碘化合物
反应器	见化学反应工程	高锰酸钾	见锰化合物
方铅矿	见铅	高温电池	见电池
芳胺	见苯胺及其衍生物；苯二胺和甲苯二胺；联苯胺和其他联苯系二胺；萘衍生物	工程食品	见非常规食品
钫	见放射性（天然放射性）	工业炉	见燃烧炉；废物焚烧
防火与灭火	见工厂安全；阻燃剂	功能流体	见液压流体
防老剂	见光稳定剂；聚合用助剂；抗氧化剂和抗臭氧剂；热稳定剂；橡胶配合剂	汞合金	见汞
抗衰老药	见记忆增强剂和抗衰老药	汞齐	见汞
仿制食品	见非常规食品	汞齐法	见汞；金和金化合物
放射化学分析	见分析方法	共混	见混合；聚合物共混物
放射免疫测定	见放射性药物	共聚物	见聚合物
废热回收	见能源		

古马隆-茛树脂 见烃类树脂

脂

谷氨酸 见氨基酸

谷氨酸一钠 见氨基酸

固体废弃物污染及防治 见污染防治

寡糖 见碳水化合物

冠醚 见螯合剂；醚

光电化学 见太阳能

光电化学电池 见太阳能

光卤石 见钾化合物

光敏材料 见敏感材料

光能转换 见太阳能

光声光谱法 见分析方法

光致变色现象 见生色物质

硅树脂 见聚硅氧烷

硅酸盐 见硅化合物 1. 无机硅化合物

硅烷 见硅化合物 2. 有机硅化合物

硅烷醇 见硅化合物 2. 有机硅化合物

硅线石 见耐火材料

硅橡胶 见聚硅氧烷

硅油 见聚硅氧烷

硅砖 见耐火材料

癸酸 见羧酸

过硫酸盐 见无机过氧化物和过氧化物

过滤 见气固分离；液固分离

过敏介质阻释药 见平喘药

过氧化苯甲酰 见有机过氧化物和过氧化物

过氧化乙酰 见有机过氧化物和过氧化物

H

焊条与焊剂 见焊接

航空煤油 见喷气燃料

核磁共振 见分析方法

核反应堆 见核能技术

核黄素 见维生素

褐煤 见煤

红丹 见铅化合物

红霉素 见抗生素

红外光谱 见分析方法

红外检测器 见光电检测材料和器件；红外技

术

胡椒醛 见醛

琥珀 见天然树脂

化工陶瓷 见陶瓷

化工文献 见信息及检索系统；专利

化工原理 见单元操作；化学工程

化工自动化 见过程检测和控制

化学气相沉积 见气相沉积

化学清洗 见金属表面处理

环丁砜 见砜和环丁砜

环己烷 见烃

环境工程 见大气污染与防治；水污染及防治；污染防治

环境质量标准 见环境管理

环氧化物 见环氧丙烷；环氧乙烷

环氧聚合物 见聚醚；橡胶 2. 合成橡胶

缓释药物 见控释给药系统

缓效肥料 见肥料

换热器 见热交换技术

黄麻 见麻

黄茶酸 见萜衍生物

黄铜 见铜合金

黄原胶 见树胶；微生物多糖

磺胺类药物 见合成抗菌药物

磺化 见磺化与硫酸盐化

磺烷基化 见磺化与硫酸盐化

混凝土 见水泥

活性染料 见反应染料

活性污泥 见水污染及防治；污染防治

火焰光度法 见分析方法

火焰喷射器 见化学战剂

钬 见稀土元素

J

己酸 见羧酸

己烷 见烃

季戊四醇 见多元醇

加氢精制 见石油炼制


加氢裂化 见石油炼制

甲胺 见胺




甲胺磷 见杀虫剂

甲苯二胺 见苯二胺和甲苯二胺

XXIV

酒精	见乙醇
酒石酸	见羟基羧酸及其衍生物
聚苯硫醚	见含硫聚合物
聚苯醚	见聚醚
聚苯乙烯	见苯乙烯系塑料
聚丙烯	见聚烯烃
聚丙烯腈	见苯乙烯系塑料; 丙烯腈系纤维
聚丙烯纤维	见聚烯烃纤维
聚丁二烯橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
聚对苯二甲酸 丁二酯	见聚酯
聚对苯二甲酸 乙二酯	见聚酯 1. 饱和聚酯
聚砜树脂	见含硫聚合物
聚环氧丙烷	见聚醚
聚降冰片烯	见聚双环庚烯及相关聚合物
聚硫橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
聚醚橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶
聚乙烯	见聚烯烃
军用毒气	见化学战剂
军用化学品	见化学战剂
	
咖啡因	见兴奋剂
卡介苗	见免疫药物
康铜	见镍和镍合金
抗癌药	见抗肿瘤药
抗胆碱能药	见平喘药
抗动脉粥样硬 化药物	见心血管疾病药物
抗高血压药物	见心血管疾病药物
抗坏血酸	见维生素
抗焦虑药	见精神病治疗药物
抗精神分裂症 药	见精神病治疗药物
抗丝虫病药	见寄生虫感染化疗药物
抗绦虫病药	见寄生虫感染化疗药物
抗心绞痛药物	见心血管疾病药物
抗心率失常药	见心血管疾病药物
抗休克药	见心血管疾病药物
抗血栓药物	见心血管疾病药物
抗忧郁药	见精神病治疗药物; 兴奋剂

钪	见稀土元素	氯化钾	见钾化合物
苛性钠	见烧碱	氯化钠	见钠化合物
颗粒分离	见颗粒技术; 矿物分选	氯磺化聚乙烯	见橡胶 2. 合成橡胶
氩	见氩系气体	橡胶	
矿棉	见耐火纤维	氯霉素	见抗生素
奎宁	见生物碱	轮胎	见橡胶制品
		络合剂	见螯合剂
拉曼光谱测定法	见分析方法		
镧	见稀土元素	麻黄碱	见平喘药
铈	见稀土元素	马来酸	见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及顺丁烯二酸酐
铈	见铈系元素和铈系后元素	马氏体	见金属表面处理; 钢
铈	见铂族金属	吗啡	见镇痛、退热、消炎剂
雷酸盐	见炸药	吗啉	见胺
镭	见放射性(天然放射性)	牻牛儿醇	见萜和萜类化合物
类脂	见天然药物; 脂肪和脂油; 植物油	煤气	见煤的焦化; 煤的气化
离合器材料片	见摩擦材料	镉	见铈系元素和铈系后元素
离心分离	见液固分离	钼	见铈系元素和铈系后元素
利福平	见抗生素	茛	见多甲基苯
联甲苯胺	见联苯胺和其他联苯系二胺	蜜胺	见氰胺类化合物
炼焦	见煤的焦化	蜜胺树脂	见氨基树脂与塑料
链霉素	见抗生素	天螺药	见寄生虫感染化疗药物
钨	见铂族金属	木浆	见纸浆
裂化	见石油炼制		
邻氨基苯甲酸	见苯甲酸	铊	见铈系元素和铈系后元素
磷肥	见磷酸、磷酸盐和磷肥	氮	见氮系气体
磷光体	见发光材料; 电池; 光电检测材料和器件	耐火泥	见耐火材料
磷矿	见磷酸、磷酸盐和磷肥	耐火砖	见耐火材料
磷酸铵类肥料	见复混肥料; 铵化合物; 磷酸、磷酸盐和磷肥	萘胺	见萘衍生物
硫化汞	见颜料 1. 无机颜料	萘啶酸及其他	见合成抗菌药物
硫化氢	见硫化物	喹诺酮羧酸类	
硫氰酸盐	见硫化物	萘酚	见萘衍生物
硫酸铵	见肥料; 铵化合物	萘羧酸	见萘衍生物
硫酸钾	见钾化合物	萘烷	见萘
硫酸铁	见铁; 硫; 硫酸和三氧化硫	β -内酰胺酶抑制剂	见抗生素
镨	见稀土元素	β -内酰胺类抗生素	见抗生素
氯代酸	见醋酸及其衍生物	尼龙	见聚酰胺纤维
氯丁橡胶	见橡胶 2. 合成橡胶	拟交感神经药	见兴奋剂
氯化铵	见肥料; 铵化合物		

粘胶	见人造丝	钋	见放射性 (天然放射性)
尿囊素	见尿酸	铍	见稀土元素
脲醛树脂	见氨基树脂与塑料	脯氨酸	见氨基酸
柠檬醛	见香精和香料; 萜和萜类化合物	镁	见钢系元素和钢系后元素
钹	见稀土元素	普通过磷酸钙	见磷酸、磷酸盐和磷肥
锆	见钢系元素和钢系后元素	锆	见稀土元素
			
偶氮染料	见染料及染料中间体; 酸性染料; 直接染料	齐格勒-纳塔催化剂	见催化和催化剂; 聚烯烃
		起爆药	见炸药
吡啶	见吡啶及其衍生物	气溶胶	见分散和分散体系
吡嗪	见胺	气相色谱	见分析方法
硼酐	见硼化合物 1. 无机硼化合物	汽车尾气净化	见大气污染与防治
硼砂	见硼化合物 1. 无机硼化合物	汽液平衡	见相平衡
硼烷	见硼化合物 2. 有机硼化合物	铅白	见颜料 1. 无机颜料
膨润土	见陶土和瓷土	铅中毒和防治	见铅化合物
皮革染料	见染料的应用和评价	嵌缝密封料	见密封胶
漂白剂	见漂白	强心药	见心血管疾病药物
		羟胺	见烷醇胺

凡 例

1. 条目分主词条和参见条。按条目标题汉语拼音字母顺序排列。同音时,按四声(阴平—、阳平/、上声∨、去声\)顺序排列;音调相同时,按笔画顺序排列;笔画相同时,按起笔笔形—(横)、丨(竖)、丿(撇)、丶(点)、㇀(折,包括乚、乚、乚、<等)顺序排列。首字相同时,按第二字,余类推。

2. 主词条由条目标题(上标汉语拼音并附常用英文名称)、目录、释文和文献组成。有下列情况之一者,设立参见条:(1)其内容已在主词条中作了较详细阐述,但读者需要经常寻检者。例如“碳酸氢铵”已在主词条“铵化合物”中作了全面、详细的阐述,但鉴于碳酸氢铵是中国一个常用的肥料品种,读者检索频率较高,故另设“碳酸氢铵”参见条。(2)同一产品、名词术语或概念的其他称谓。如“乙醇”列为主词条,“酒精”列为参见条。

3. 当主词条所述内容涉及其他条目内容并需其他条目释文补充时,采用文内“参见”方式。所参见的条目标题用楷体字排印,用圆括号加“见”或“另见”标出。

例如:金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用(见配位化合物)。

4. 本书采用中华人民共和国法定计量单位。表达量值时,图、表、公式及正文叙述中一律采用单位的国际符号。括号内的数据系原引用的非法定计量单位的量值,某些原引的非法定计量单位的图未换算,仅在图注中给出了换算系数。

5. 文献分参考文献和基本参考文献。参考文献指明释文引述的论点、方法、数据、图、表等的出处和根据,并可指引读者进一步查阅详细资料,用加方括号的阿拉伯数字顺序编号,与正文内容相呼应;基本参考文献为涉及主题的综合性基本文献,不与正文内容呼应,用不加括号的阿拉伯数字表示。

6. 作为主词条名称的化合物以及在释文中出现的该化合物的重要衍生物均用方括号注出 CAS 登录号,以便于用 CA 检索。

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI,用圆括号标出。

例如:硫化橙 1 (CI 53050) [1326-49-4]

7. 化合物命名采用中国化学会 1980 年公布的《无机化学命名原则》和《有机化学命名原则》。其他专业名词术语按国家标准。没有国家标准的按行业标准称谓,力求全书统一。

用于构成十进倍数和分数单位的词头

词头符号	词头名称	所表示的因数	词头符号	词头名称	所表示的因数
E	艾 [可萨]	10^{18}	d	分	10^{-1}
P	拍 [它]	10^{15}	c	厘	10^{-2}
T	太 [拉]	10^{12}	m	毫	10^{-3}
G	吉 [咖]	10^9	μ	微	10^{-6}
M	兆	10^6	n	纳 [诺]	10^{-9}
k	千	10^3	p	皮 [可]	10^{-12}
h	百	10^2	f	飞 [母托]	10^{-15}
da	十	10^1	a	阿 [托]	10^{-18}

常见非法定计量单位和换算系数

单 位 名 称	符 号	换成法定计量单位 的换算系数	备 注
长度			
英寸	in	0.025 4 m	
英尺	ft	0.304 8 m	12 in
英里	mile	1 609.344 m	1.609 km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6} m	10^{-3} in
埃	Å	10^{-10} m	0.1 nm
面积			
平方英寸	in ²	$6.451 6 \times 10^{-4}$ m ²	
平方英尺	ft ²	0.092 903 m ²	144 in ²
平方英里	mile ²	$2.589 99 \times 10^6$ m ²	2.590 km ²
体积			
立方英寸	in ³	$1.638 71 \times 10^{-5}$ m ³	
立方英尺	ft ³	0.028 316 8 m ³	1 728 in ³
英加仑	UK gal	4.546 09 dm ³	
美加仑	US gal	3.785 41 dm ³	
石油桶	bbl	158.987 dm ³	42 US gal
温度			
华氏度	F	$x \text{ } ^\circ\text{F} = \frac{5}{9}(x - 32) \text{ } ^\circ\text{C}$	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37 kg	
短吨		907.185 kg	2 000 lb
长吨		1 016.05 kg	2 240 lb
线密度			
旦尼尔, 旦	(den)	1/9 tex	1 tex = 1 g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5} N	1 g · cm/s ²

单 位 名 称	符 号	换成法定计量单位 的换算系数	备 注
千克力	kgf, kp	9.806 65 N	
磅达	pdl	0.138 255 N	1 lb · ft/s ²
磅力	lbf	4.448 22 N	32.174 0 pdl
压力、应力			
达因每平方厘米	dyn/cm ²	0.1 Pa	
巴	bar	10 ⁵ Pa	10 ⁶ dyn/cm ²
千克力每平方厘米	kgf/cm ² , kp/cm ²	98.066 5 kPa	又称工程大气压 at
磅力每平方英寸	lbf/in ² (psi)	6 894.76 Pa	144 lbf/ft ²
工程大气压	at	98 066.5 Pa	1 kgf/cm ² , 1 kp/cm ²
标准大气压	atm	101 325 Pa	760 mmHg
毫米汞柱	mmHg	133.322 Pa	1 Torr (在 0℃)
毫米水柱	mmH ₂ O	9.806 65 Pa	1 kgf/m ² , 1 kp/m ²
托	Torr	133.322 Pa	
表面张力			
达因每厘米	dyn/cm	10 ⁻³ N/m	10 ⁻³ J/m ²
尔格每平方厘米	erg/cm ²	10 ⁻³ N/m	10 ⁻³ J/m ²
动力粘度			
泊	P	10 ⁻¹ Pa · s	
厘泊	cP	10 ⁻³ Pa · s	1 mPa · s
运动粘度			
斯托克斯	St	10 ⁻⁴ m ² /s	1 cm ² /s
厘斯	cSt	10 ⁻⁶ m ² /s	1 mm ² /s
功、能、热			
尔格	erg	10 ⁻⁷ J	1 dyn · cm
千克力米	kgf · m, kp · m	9.806 65 J	
国际蒸汽表卡	cal, cal _{IT}	4.186 8 J	
热化学卡	cal _{th}	4.184 0 J	
英热单位	Btu, Btu _{IT}	1 055.06 J	
热化学英热单位	Btu _{th}	1 054.35 J	
功率			
尔格每秒	erg/s	10 ⁻⁷ W	1 dyn · cm/s
千克力米每秒	kgf · m/s	9.806 65 W	
英马力	hp	745.700 W	
千卡每小时	kcal/h	1.163 W	
米制马力		735.499 W	75 kgf · m/s
电工马力		746 W	
其他			
伦琴 (röntgen)	R	2.58×10 ⁻⁴ C/kg	照射量
拉德 (rad)	rad, rd	10 mGy	吸收剂量
雷姆 (rem)	rem	10 mSv	剂量当量
居里 (curie)	Ci	37 GBq	放射性活度
德拜 (debye)	D	3.335 64×10 ⁻³⁰ C · m	电偶极矩
麦克斯韦 (maxwell)	Mx	10 ⁻⁸ Wb	磁通量

单 位 名 称	符 号	换成法定计量单位 的换算系数	备 注
高斯 (gauss)	G, Gs	10^{-4} T	磁通密度
奥斯特 (oersted)	Oe	79.577 5 A/m	磁场强度
吉伯 (gilbert)	Gb	0.795 775 A	磁通势
尼特 (nit)	nt	1 cd/m ²	光亮度
辐透 (phot)	ph	10 ⁴ lx	光照度

常 见 缩 略 语

ABS	acrylonitrile-butadiene-styrene 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
ACS	American Chemical Society 美国化学学会
Alk	alkyl 烷基
ANSI	American National Standard Institute 美国国家标准学会
APHA	American Public Health Association 美国公共卫生协会
aq	aqueous 水溶液
Ar	aryl 芳基
ASTM	American Society for Testing and Materials 美国材料和试验学会
Bé	Baume 波美度
BOD	biochemical (biological) oxygen demand 生化需氧量
BS	British Standard 英国标准
Bu	butyl 丁基
CA	Chemical Abstracts 化学文摘
CI	Colour Index 染料索引
cis-	顺(式)
COD	chemical oxygen demand 化学需氧量
d-	dextro-; dextrorotatory 右旋(的)
DIN	Deutsche Industrie-Norm (Federal Republic of Germany) 德国工业标准(联邦德国)
dl-, DL-	racemic 外消旋的
EDTA	ethylene diamine tetraacetic acid 乙二胺四乙酸
EPR	electron paramagnetic resonance 电子顺磁共振
ESR	electron-spin resonance 电子自旋共振
Et	ethyl 乙基
FAO	Food and Agriculture Organization (United Nations) 联合国粮农组织
FDA	Food and Drug Administration 食品和药物管理局(美国)
GLC	gas-liquid chromatography 气-液色谱
GPC	gel-permeation chromatography 凝胶渗透色谱
i-	iso- 异
ICT	International Critical Table 国际标准数据表
IR	infrared spectroscopy 红外(线)光谱
ISO	International Organization for Standardization 国际标准化组织
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry 国际纯粹与应用化学联合会

JIS	Japanese Industrial Standard 日本工业标准
Kirk-Othmer	Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York-Chichester Brisbane-Toronto Kirk-Othmer 化学工艺大全
<i>l</i> -	levo-, levorotatory 左旋(的)
LC ₅₀	concentration lethal to 50% of the animals tested (试验动物) 半数致死浓度
LD	lethal dose 致死剂量
LD ₅₀	dose lethal to 50% of the animals tested (试验动物) 半数致死量
<i>m</i> -	meta- 间(位)
max	maximum 最大
Me	methyl 甲基
MIC	minimum inhibiting concentration 最小抑制浓度
min	minimum 最小
MLD	minimum lethal dose 最小致死量
MS	mass spectrum 质谱
<i>N</i>	normal concentration 当量浓度
<i>N</i> -	表示与氮原子连接
<i>n</i> -	normal 正
NMR	nuclear magnetic resonance 核磁共振
<i>O</i> -	表示与氧原子连接
<i>o</i> -	ortho- 邻位
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 欧佩克(石油输出国组织)
OSHA	Occupational Safety and Health Administration 劳工部职业安全卫生管理局(美国)
O/W	oil in water 水包油
<i>p</i> -	para- 对位
Ph	phenyl 苯基
PMR	proton mangnetic resonance 质子核磁共振
ppb	parts per billion (10 ⁻⁹) 十亿分率
ppm	parts per million (10 ⁻⁶) 百万分率
Pr	propyl 丙基
R	一价烃基
<i>S</i> -	表示与硫原子连接
<i>sec</i> -	secondary 仲
<i>sym</i> -	symmetric (al) 对称的, 均
<i>t</i> -, <i>tert</i> -	tertiary 叔
TLG	thin layer chromatography 薄层色谱
TLV	threshold limit values 阈极限值, 允许浓度
<i>trans</i> -	反式
Ullmann	Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., VCH Verlagsgesellschaft Ullmann 工业化学大全
UV	ultraviolet 紫外
WHO	World Health Organization (United Nations) 联合国世界卫生组织
W/O	water in oil 油包水

专利文献中的国家、地区和组织缩写

AT	Austria	奥地利
AU	Australia	澳大利亚
BE	Belgium	比利时
BG	Bulgaria	保加利亚
BR	Brazil	巴西
CA	Canada	加拿大
CH	Switzerland	瑞士
CN	China ^①	中国
CS	Czechoslovakia	前捷克斯洛伐克
DD	German Democratic Republic	前德意志民主共和国
DE	Federal Republic of Germany (and Germany Before 1949) ^②	前德意志联邦共和国 (以及 1949 年前的德国)
DK	Denmark	丹麦
EP	European Patent Office ^③	欧洲专利组织
ES	Spain	西班牙
FI	Finland	芬兰
FR	France	法国
GB	United Kingdom	英国
GR	Greece	希腊
HU	Hungary	匈牙利
ID	Indonesia	印度尼西亚
IL	Israel	以色列
IN	India	印度
IT	Italy	意大利
JP	Japan ^③	日本
LU	Luxembourg	卢森堡
NL	Netherlands ^②	荷兰
NO	Norway	挪威
NZ	New Zealand	新西兰
PL	Poland	波兰
PT	Portugal	葡萄牙
RO	Romania	罗马尼亚
SE	Sweden	瑞典
SU	Soviet Union	前苏联
US	United States of America	美国
WO	World Intellectual Property Organization	世界知识产权组织
YU	Yugoslavia	南斯拉夫
ZA	South Africa	南非

① 中国发明和专利分为发明专利、实用新型专利和外观设计专利三种，其表示方法分别为 CN-ZL（专利申请授权），CN-GK（专利申请公开），CN-SD（专利申请审定）和 CN-GG（专利申请公告）。

② 欧洲、德国和荷兰专利的表示方法分别为：EP（专利），EP-A（申请）；DE（专利），DE-OS（公开），DE-AS（展出）；NL（专利），NL-A（申请）。

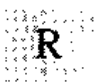
③ 西文中出现的日本专利的表示方法为：JP（特许公报）；JP-Kokai（公开特许公报）。

目 录

主 词 条



羟基苯甲醛	1
羟基羧酸及其衍生物	15
巧克力和可可	37
禽和禽制品	45
氢	49
氢化物	73
氢离子活度	85
氢能	95
氰胺类化合物	115
氰醇	135
氰化物	141
氰尿酸和异氰尿酸	165
氰碳化合物	175
氰乙基化	185
巯基乙酸	191
区域精炼	203
祛痰、镇咳及有关药物	217
取样	239
全息照相术	255
醛	275



燃料油	305
燃烧炉	323
染料的应用和评价	345

染料及染料中间体	361
染料加工后处理	397
热泵	413
热电能转换	433
热管	449
热交换技术	463
热量传递	507
热稳定剂	529
人工晶体	551
人工器官与体内植入器件	581
人工智能	617
溶剂回收	629
肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇	639
肉和肉制品	651
铷和铷化合物	663
乳和乳制品	669
乳状液	695
软饮料	713
润滑和润滑剂	753



噻吩与苯并噻吩	813
铯和铯化合物	829
杀虫剂	837
杀菌剂	893
杀鼠剂	935
山梨酸	951

1~12 卷总目录

主 词 条

第 1 卷

A

铜系元素和铜系后元素	1
安眠药、镇静药	23
氨基苯酚	35
氨基磺酸和氨基磺酸盐	45
氨基树脂与塑料	57
氨基酸	73
铵化合物	105
胺	121
胺化	147
螯合剂	171

B

版权	187
半导体	193
包装器材	263
钡和钡化合物	273
焙烤食品	293
苯	305
苯胺及其衍生物	327
苯二胺和甲苯二胺	339
苯二酚	351
苯二甲酸及其他苯多羧酸	369
苯二甲酸酯	417
苯酚	435
苯甲醇和 β -苯乙醇	447

苯甲醛	457
苯甲酸	467
苯乙烯及其衍生物	479
苯乙烯系塑料	497
泵	547
吡啶及其衍生物	577
吡咯及其衍生物	599
吡唑、吡唑啉和吡唑啉酮	613
铋和铋合金	625
铋化合物	633
蓖麻油	649
表面分析	659
表面活性剂和洗涤剂	687
丙醇	733
丙二酸及其衍生物	745
丙醛	761
丙酸	767
丙酮	775
丙烯	787
丙烯腈	805
丙烯腈系纤维	821
丙烯醛及其衍生物	843
丙烯酸及其衍生物	857
丙烯酸系聚合物	871
丙烯酰胺	889
丙烯酰胺聚合物	895

第 2 卷

玻璃	1
玻璃层压材料	45
玻璃态金属	51

铂族金属	65
铂族金属化合物	83
薄膜沉积技术	105

钪和钪化合物	129	醇酸树脂	585
C		磁带	599
材料可靠性	147	磁盘	611
蚕丝	183	磁性材料 1. 综论	627
草酸	193	磁性材料 2. 薄膜磁性材料	637
层压和增强塑料	213	磁性材料 3. 非晶态磁性材料	651
茶	225	磁性材料 4. 块状磁性材料	661
柴油	247	醋	693
产品标准化	257	醋酐	701
产品责任	277	醋酸及其衍生物	713
厂址选择	287	醋酸乙烯	747
超导材料	295	催化和催化剂	761
超临界流体	325	萃取 1. 固-液萃取	793
超声	341	萃取 2. 液-液萃取	807
超细粉末	361	D	
称重和配料	373	大气污染与防治	833
重氮化合物	393	单元操作	869
稠环芳烃	405	胆碱	877
臭氧	421	胆碱酯酶抑制剂	883
除草剂	439	蛋白质	889
传递过程	521	蛋和蛋制品	929
醇	535	氮	941
醇燃料	559	氮化物	951

第 3 卷

刀具材料	1	电炉	407
氘和氚	19	电渗析	429
导电聚合物	41	电石	439
等离子体技术	71	电线电缆被覆层	447
地热能	83	电子化工材料	465
碲和碲化合物	101	电子陶瓷材料	515
碘	113	淀粉和淀粉制品	527
碘化合物	119	丁醇	543
电池	133	丁二醇类	555
电镀	237	丁二烯	573
电发光材料及器件	271	γ -丁内酯	591
电化学生产过程	295	丁醛	599
电解机械加工	345	丁烯	621
电绝缘	355	丁烯醛	647
电连接器	393	丁烯酸	657

豆和豆制品	665
毒理学	699
多甲基苯	729
多肽	741
多元醇	759
多元酚	779
多组分纤维	789

E

噁唑类化合物	805
萘醌及其衍生物	825
二甲苯和乙苯	881

二甲苯聚合物	901
二聚酸	911
二硫化碳	921
二醛	933
二氧化硅	941
二氧化碳	1009
二元醇	1021
二元羧酸	1037

F

发电	1069
----------	------

第 4 卷

发光材料	1
发酵	41
法化学	61
钒和钒合金	73
钒化合物	81
反渗透	93
反应染料	111
芳烃馏分加工	135
芳香族聚酰胺纤维	151
防冻液和除冰液	195
防水剂和抗油/水剂	207
仿革材料	221
纺织品	235
放射防护剂	273
放射性(天然放射性)	287
放射性示踪物	305
放射性药物	313
非常规食品	319

非织造布	345
肥料	383
肥皂	447
废物焚烧	463
分散和分散体系	481
分散剂	493
分散染料	511
分析方法	561
分子筛	803
酚醛树脂	845
酚醛纤维	861
粉末冶金	871
粉碎	901
砜和环丁砜	935
缝合线	945
呋喃及其衍生物	955
弗里德尔-克拉夫茨反应	981
氟	1013

第 5 卷

氟化合物 1. 无机氟化合物	1
氟化合物 2. 有机氟化合物	91
辐射交联	181
腐蚀和防腐蚀	195
复合材料 1. 纤维增强复合材料	219
复合材料 2. 非纤维增强复合材料	245


复混肥料	261
复印	289

G

钙和钙合金	329
钙化合物	339

干扰素	355	高压技术	735
干洗和湿洗	381	锆和锆合金	763
干性油	391	锆化合物	777
干燥	405	格利雅反应	789
干燥剂	435	隔热	807
甘油	457	镉和镉合金	815
感光性高分子	471	镉化合物	825
钢	511	铬和铬合金	849
高纯物质	591	铬化合物	857
高级烯烃	603	工厂安全	881
高级脂肪醇	623	工厂布置	897
高级脂肪酸	643	工程塑料	911
高温合金	675	工业防霉剂	929
高温结构陶瓷	715	工业溶剂	959

第 6 卷

功能性色素	1	过程节能	483
汞	67	过程控制系统	535
汞化合物	77	过程控制仪表	567
钴和钴合金	93	过程模拟与设计	605
钴化合物	103	过程热力学分析	619
固氮	113	过程研究和开发	631
胍和胍基化合物	127	过氧化氢	641
管道系统及长输管道	145		
光导纤维及其制品	187	铅和铅化合物	661
光电检测材料和器件	207	海水淡化	671
光化学技术	235	海洋原料	691
光盘	249	氮系气体	707
光气和双光气	265	氮系元素化合物	731
光稳定剂	279	含硫聚合物	741
光学活性药物	301	焊接	793
硅	323	合成氨	819
硅化合物 1. 无机硅化合物	345	合成浆	913
硅化合物 2. 有机硅化合物	363	合成抗菌药物	927
硅藻土	417	合成毛皮	973
过程成分分析和物性检测	427	合成气化学	981
过程检测和控制	455		

第 7 卷

核能技术	1	痕量与残留物分析	49
------------	---	----------------	----

红外技术	77	环氧化	535
滑石	103	环氧氯丙烷	551
化工单元控制	109	环氧树脂	567
化工基础数据	173	环氧乙烷	595
化工计算	217	缓蚀剂	615
化工热力学	229	黄原酸盐	637
化工系统工程	249	磺化与硫酸盐化	645
化学镀	265	磺酸	671
化学发光	281	混合	681
化学反应工程	303	火柴	707
化学工程	333		
化学灌浆材料	345		
化学战剂	353	基因工程	713
化妆品	373	激素	757
还原染料	393	集成电路	821
环己醇和环己酮	413	己二酸	853
环境管理	431	己内酰胺	877
环境监测和分析	447	计划技术	895
环境污染	475	计划生育药物	907
环烷酸	491	计算机辅助管理	941
环戊二烯和双环戊二烯	493	计算机辅助设计	953
环辛二烯和环十二碳三烯	503	计算机技术	973
环氧丙烷	513		

第 8 卷

计算机控制系统	1	甲酸及其衍生物	251
计算机软件	19	甲乙酮	271
记忆增强剂和抗衰老药	37	甲状腺和抗甲状腺制剂	283
技术服务	45	钾	297
技术经济评价	51	钾化合物	303
技术预测	63	建筑防水材料	327
季铵化合物	69	交联剂和固化剂	353
寄生虫感染化疗药物	83	胶	385
加氢和脱氢	111	胶粘剂	391
镓和镓化合物	121	胶乳	417
甲苯	135	胶乳配合	451
甲醇	153	胶体	483
甲基丙烯酸及其衍生物	171	焦油砂	495
甲基丙烯酸系聚合物	191	酵母	507
甲基叔丁基醚	213	结晶	531
甲醛	223	金和金化合物	561

金属表面处理	581
金属基层压板材料	611
金属加工	623
金属涂层	647
金属纤维	679
金属阳极	695
金属有机聚合物	703
金属皂	727
腈	737

精神病治疗药物	781
精细化学品	817
胍及其衍生物	839
静电复印	861
聚氨酯	897
聚醋酸乙烯	921
聚电解质	931
聚硅氧烷	943

第 9 卷

聚合机理和方法	1
聚合物	23
聚合物测试	55
聚合物共混物	71
聚合用助剂	95
聚甲醛树脂	105
聚氯乙烯	117
聚醚	145
聚双环庚烯及相关聚合物	199
聚四氟乙烯和其他含氟聚合物	213
聚碳酸酯	283
聚烯烃	309
聚烯烃纤维	393
聚酰胺	407
聚酰胺纤维	455
聚酰亚胺和其他芳杂环聚合物	475
聚乙烯醇	517
聚乙烯醇缩醛	529

聚乙烯醇纤维	545
聚酯 1. 饱和聚酯	561
聚酯 2. 不饱和聚酯	571
聚酯纤维	585
决策技术	597

K

咖啡	611
抗病毒药物	623
抗癫痫药	655
抗静电剂	667
抗生素	691
抗氧剂和抗臭氧剂	835
抗原虫药物	865
抗真菌药和抗立克次氏体药	893
抗肿瘤药	903
颗粒技术	939
空间化学	965

第 10 卷

空气调节	1
控释给药系统	13
口腔卫生用品	23
矿物分选	29
矿物质营养素	57
喹啉和异喹啉	139
酞	155
扩散分离	169

L

蜡和蜡制品	195
铼和铼化合物	213
离子交换和离子交换树脂	223
离子交联聚合物	239
离子选择电极	269
离子注入	279
锂和锂化合物	303
利尿药	321
沥青	351

联苯胺和其他联苯系二胺	367	硫代硫酸盐	747
联苯和联三苯	381	硫化化合物	757
量纲分析	389	硫化染料	779
量热法	403	硫回收	795
磷	421	硫酸和三氧化硫	815
磷化合物 1. 无机磷化合物	431	笼合物和笼合作用	855
磷化合物 2. 有机磷化合物	459	铝	869
磷酸、磷酸盐和磷肥	527	铝合金	891
流变现象	617	铝化合物 1. 无机铝化合物	937
流量检测	641	铝化合物 2. 有机铝化合物	971
流态化	661	氯	983
流体力学	699	氯苯和多氯苯	1019
硫	719	氯代醇	1025
硫醇	739		

第 11 卷

氯代烃	1	酶 2. 工业酶	477
氯的含氧酸及其盐	83	酶 3. 固定化酶	495
氯丁二烯	131	酶 4. 药用酶	527
氯酚	151	镁	537
氯化	157	镁合金	555
氯化氢和盐酸	175	镁化合物	563
氯化石蜡	189	锰和锰合金	585
氯磺化	207	锰化合物	605
氯磺酸及其衍生物	217	醚	629
氯甲酸酯	225	咪唑及其衍生物	679
氯乙烯和多氯乙烯	233	密封件	697
卵磷脂	271	密封胶	715
轮胎帘子线	279	棉	733
M		免疫药物	741
麻	293	灭火剂	759
麻醉剂	305	灭菌技术	775
媒染染料	329	敏感材料	785
煤	349	明胶	809
煤的焦化	373	膜 1. 聚合物分离膜	823
煤的气化	391	膜 2. 无机分离膜	841
煤的液化	415	膜技术	855
煤焦油及其产品	433	摩阻材料	917
煤油	465	磨料	933
酶 1. 综论	471	模具	959

第 12 卷

木材和林产化学品	1	泡沫和发泡剂	491
木基复合材料	21	泡沫塑料	511
木质素	43	配位化合物	537
钼和钼合金	53	喷气燃料	551
钼化合物	67	硼	567
N		硼化合物 1. 无机硼化合物	571
钠和钠合金	79	硼化合物 2. 有机硼化合物	601
钠化合物	89	硼氢化反应	661
耐火材料	119	皮革	697
耐火纤维	143	皮革化学品	715
耐热聚合物	151	铍和铍合金	727
萘	191	铍化合物	743
萘衍生物	207	啤酒	749
内源性类阿片物质	275	偏 (二) 氯乙烯及其聚合物	775
能源	305	漂白	801
铈和铈合金	333	平喘药	815
铈化合物	355	Q	
尿素	367	气固分离	831
尿酸	391	气相沉积技术	849
镍和镍合金	399	气液传质设备	867
镍化合物	423	汽油	891
柠檬酸	437	铅	905
农药	451	铅合金	923
农药的安全评价	477	铅化合物	935
P		前列腺素	957

参 见 条

A		氨基乙酸	见氨基酸
阿司匹林	见心血管疾病药物	氨解	见胺化
阿托品	见平喘药	氨氧化	见丙烯腈
砷	见放射性 (天然放射性)	B	
安定	见安眠药、镇静药	巴豆醛	见丁烯醛
安息香酸	见苯甲酸	巴豆酸	见丁烯酸
氨合物	见配位化合物	巴氏合金	见轴承材料
氨基醇	见烷醇胺	钯	见铂族金属
氨基磺酸盐	见氨基磺酸和氨基磺酸盐	白铜	见铜合金
氨基萘酚	见萘衍生物	白钨矿	见钨

qiangjibenjiaquan

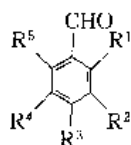
羟基苯甲醛 Hydroxybenzaldehydes

王 瑛 化学工业部沈阳化工研究院

1. 概述	1	5.1. 邻羟基苯甲醛的规格	8
2. 物理性质	3	5.2. 对羟基苯甲醛的规格	8
2.1. 水杨醛的物理性质	3	5.3. 间羟基苯甲醛的规格	8
2.2. 间羟基苯甲醛的物理性质	3	5.4. 羟基苯甲醛的分析鉴定	8
2.3. 对羟基苯甲醛的物理性质	3	6. 毒性、安全及包装贮运	8
3. 化学性质	3	6.1. 毒性和安全	8
3.1. 醛基的反应	3	6.2. 包装贮运	8
3.1.1. 氧化还原反应	3	7. 用途	8
3.1.2. 与胺和酰胺的反应	4	7.1. 医药工业	9
3.1.3. 其他反应	4	7.2. 食品香料和香精	9
3.2. 羟基的反应	5	7.3. 农业化学品	10
3.3. 芳环上的反应	5	7.4. 电镀	10
4. 生产方法	5	7.5. 炼油工业	10
4.1. 赖默-梯曼 (Reimer-Tiemann) 反应	5	7.6. 聚合物应用	10
4.2. 苯酚甲酰化法	5	7.7. 其他	10
4.3. 甲酚氯化法	6	8. 经济概况	10
4.4. 硝基甲苯法	6	9. 衍生物	11
4.5. 对甲酚氧化法	6	9.1. 茴香醛 (<i>p</i> -anisaldehyde)	11
4.6. 其他方法	7	9.2. 邻茴香醛 (<i>o</i> -anisaldehyde)	11
4.6.1. 苯酚盖特门 (Gattermann) 反应	7	9.3. 香豆素 (coumarin)	12
4.6.2. 羟基苯甲酸电解还原法	7	9.4. 对香豆酸 (<i>p</i> -coumaric acid)	12
4.6.3. 三氯乙醛甲酰化法	7	9.5. 香兰素 (vanillin)	12
4.6.4. 间羟基苯甲醛的生产方法	7	9.6. 乙基香兰素 (ethyl vanillin)	12
5. 产品规格及分析检测方法	8	参考文献	12

1. 概述

羟基苯甲醛是通式为 (1) 的一类有机化合物。



(1)

(这里 R^1 至 R^5 可以是氢或羟基, 但至少有一个 R 是羟基)。

已知的各种不同的羟基苯甲醛异构体包括单羟基、二羟基、三羟基和四羟基苯甲醛列于表 1。其中重要的、具有代表性的羟基苯甲醛是单羟基苯甲醛, 它在市场上占有相当大的比例。本文主要介绍这些单羟基的邻位、对位羟基苯甲醛。

邻羟基苯甲醛 (*o*-hydroxybenzaldehyde) 又称水杨醛

1137640

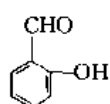
(salicylaldehyde)、2-羟基苯甲醛 (2-hydroxybenzaldehyde) [90-02-8] (2), $C_7H_6O_2$, 分子量 122.12。它是一种透明的无色或浅棕色的油状液体, 具有很强的杏仁味, 天然存在于绣线菊属植物油稠李和山扁豆油中。水杨醛和它的衍生物广泛地用于农药、电镀、香料、石油化工、高分子聚合物助剂、螯合剂和纤维行业。例如香料工业中的香豆素是一种用途极广的精细化工产品。

间羟基苯甲醛 (*m*-hydroxybenzaldehyde) 又称 3-羟基苯甲醛 (3-hydroxybenzaldehyde) [100-83-4] (3), $C_7H_6O_2$, 分子量 122.12, 无色针状或淡黄色结晶。可用作电镀用光亮剂、医药、香料的原料以及其他有机合成的原料。

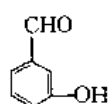
对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde) 又称 4-羟基苯甲醛 (4-hydroxybenzaldehyde) [123-08-0] (4),

表 1 羟基苯甲醛物性数据表

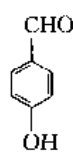
IUPAC 命名		常 用 名		CAS 登录号	结构式 编号	熔点 $^{\circ}C$	沸点 $^{\circ}C$
中 文	英 文	中 文	英 文				
2-羟基苯甲醛	2-hydroxybenzaldehyde	水杨醛	salicylaldehyde	[90-02-8]	(2)	-7	197
3-羟基苯甲醛	3-hydroxybenzaldehyde			[100-83-4]	(3)	108	240
4-羟基苯甲醛	4-hydroxybenzaldehyde			[123-08-0]	(4)	117	升华
2,3-二羟基苯甲醛	2,3-dihydroxybenzaldehyde	α -焦儿茶醛	α -pyrocathechualdehyde	[24677 78-9]	(5)	108	
2,4-二羟基苯甲醛	2,4-dihydroxybenzaldehyde	β -雷琐醛	β -resorcylic aldehyde	[95-01 2]	(6)	201	220~228 (2.9kPa)
2,5-二羟基苯甲醛	2,5-dihydroxybenzaldehyde		gentisaldehyde	[1194 98-5]	(7)	99	
2,6-二羟基苯甲醛	2,6-dihydroxybenzaldehyde	γ -雷琐醛	γ -resorcylic aldehyde	[387-46-2]	(8)	156	
3,4-二羟基苯甲醛	3,4-dihydroxybenzaldehyde	原儿茶醛	protocatechualdehyde	[139-85-5]	(9)	154	
3,5-二羟基苯甲醛	3,5-dihydroxybenzaldehyde	α -雷琐醛	α -resorcylic aldehyde	[26153-38-8]	(10)	157	
2,3,4-三羟基苯甲醛	2,3,4-trihydroxybenzaldehyde			[2144-08-3]	(11)	162	
2,3,5-三羟基苯甲醛	2,3,5-trihydroxybenzaldehyde			[74186-01-9]	(12)	152	
2,3,6-三羟基苯甲醛	2,3,6-trihydroxybenzaldehyde			[64168-39-4]	(13)		
2,4,5-三羟基苯甲醛	2,4,5-trihydroxybenzaldehyde			[35094-87 2]	(14)	223	
2,4,6-三羟基苯甲醛	2,4,6-trihydroxybenzaldehyde	醛基间苯三酚	phloroglucinaldehyde	[487-70-7]	(15)		
3,4,5-三羟基苯甲醛	3,4,5-trihydroxybenzaldehyde	没食子醛	gallaldehyde	[13677-79-7]	(16)	212	
2,3,4,5-四羟基苯甲醛	2,3,4,5-tetrahydroxybenzaldehyde			[74186-02-0]	(17)		



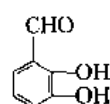
(2)



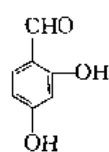
(3)



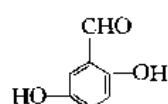
(4)



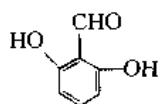
(5)



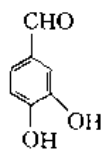
(6)



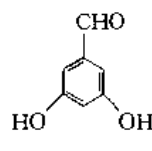
(7)



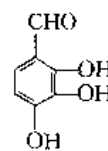
(8)



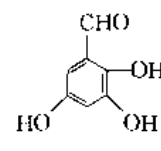
(9)



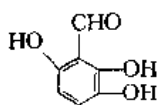
(10)



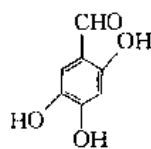
(11)



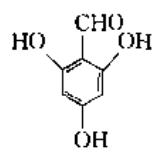
(12)



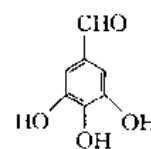
(13)



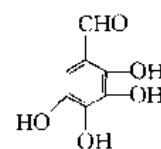
(14)



(15)



(16)



(17)

$C_7H_6O_2$, 分子量 122.12。无色或淡黄色针状结晶, 具有轻微的芳香气味。它少量存在于一些天然植物中, 是一种重要的化学中间体, 主要用于医药、香料、农药、液晶等的合成, 亦用于电镀方面。

2. 物理性质

所有的羟基苯甲醛除水杨醛是液体外, 其余在室温下都是固体。这是由于在水杨醛分子中, 羟基位于醛基的邻位, 相互之间形成了分子内氢键所至, 也是水杨醛熔点低的原因。通常随着羟基数目的增加, 羟基苯甲醛在水中和其他极性溶剂中的溶解度也增加。相反随着羟基数目的增加, 羟基苯甲醛在非极性溶剂中的溶解度减少。一些羟基苯甲醛的物理性质数据列于表 1^[1]。

2.1. 水杨醛的物理性质

水杨醛是无色或淡黄色具有类似于苦杏仁味的油状液体, 随水蒸气挥发。天然存在于山扁豆油、香精油和一些植物的芳香油中。熔点 -7°C , 沸点 196°C (101.3kPa)、 92°C (2.93kPa)、 86°C (2.40kPa), 密度 $1.167\text{g}/\text{cm}^3$, 折射率 n_D^{20} 1.5718, 25°C 动态粘度 η $2.50\text{mPa}\cdot\text{s}$, 表面张力 σ $42\text{mN}/\text{m}$ (25°C), 在液态苯中的偶极矩 $9.54\times 10^{-30}\text{Cm}$ (2.86D), 20°C 恒压燃烧热 $27.29\text{kJ}/\text{g}$ 。

水杨醛溶解于许多有机溶剂中, 如醇、醚等, 微溶于水, 可溶于 20% 的碳酸钠溶液和 10% 的氢氧化钠溶液中。在 86°C 100g 水中可溶解 2.7g 水杨醛^[2]。

2.2. 间羟基苯甲醛的物理性质^[3]

间羟基苯甲醛是无色针状或淡黄色的结晶, 熔点 104°C , 沸点 240°C 、 191°C (6.66kPa)、 161°C (2.66kPa)。易溶于醇、醚、苯、丙酮, 不溶于石油醚, 水中微溶, 溶于热水, 能升华, 不随水蒸气挥发。 20°C 时恒压燃烧热 C_p $27.04\text{kJ}/\text{g}$ 。

2.3. 对羟基苯甲醛的物理性质^[4]

对羟基苯甲醛是无色或淡黄色针状结晶, 有芳香气味, 加热时升华。熔点 117°C , 表面张力 (127°C) $43.71\times 10^{-5}\text{N}/\text{cm}$, 20°C 恒压燃烧热 C_p $27.18\text{kJ}/\text{g}$, 密度 $1.12\text{g}/\text{cm}^3$, 不随水蒸气挥发。易溶于醇、醚、丙酮、乙酸乙酯, 微溶于水和苯。在水中溶解度 $1.38\text{g}/100\text{ml}$ 水 (30.5°C)、 $0.81\text{g}/100\text{ml}$ 水 (18°C), 在苯中溶解度 $3.68\text{g}/100\text{ml}$ 苯 (65°C)。

3. 化学性质

羟基苯甲醛的结构决定它们具有酚类、醛类及芳环的一般化学性质。同时不同取代基之间又有相互作用。

苯酚芳环上引入醛基, 醛基的影响主要增加苯酚羟

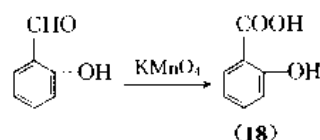
基的酸性, 所有的三种单羟基苯甲醛的酸性都比苯酚强。而醛基对苯酚上羟基的反应几乎没有影响。

苯酚上的羟基对醛基的失活作用是显著的, 例如, 单羟基苯甲醛进行卡尼查罗 (Cannizzaro) 反应几乎都比苯甲醛慢, 而且邻位和对位异构体的反应需要催化剂。但羟基苯甲醛却多数在加亚硫酸氢盐时进行正常的使醛形成肟和腙的反应。典型反应如下。

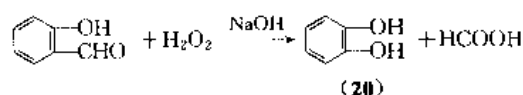
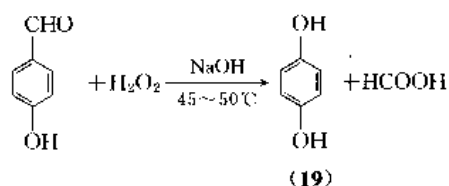
3.1. 醛基的反应

3.1.1. 氧化还原反应

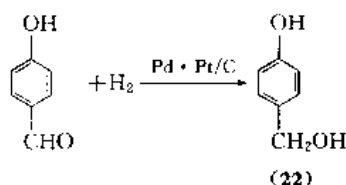
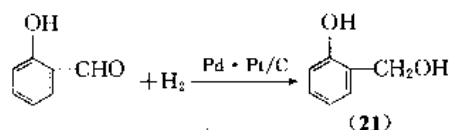
羟基苯甲醛上醛基的氧化反应根据反应试剂和反应条件的不同, 可以生成各种不同的化合物。例如, 水杨醛可以与高锰酸盐或悬浮的氧化银溶液反应迅速生成水杨酸 (18), 而 2,5-二羟基苯甲醛与碱性过硫酸钾反应^[5], 也得到水杨醛氧化的产物。



羟基苯甲醛与过氧化氢和氢氧化钠发生达金 (Dakin, H. D.) 氧化反应^[6], 分子中醛基被羟基置换, 生成相应的酚类, 以制备多元酚^[7,8] (19)、(20)。

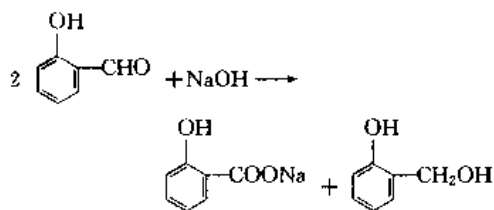


水杨醛和对羟基苯甲醛都可以通过钨和钼催化加氢还原生成相应的邻羟基苯甲醇 (21), 对羟基苯甲醇 (22)。



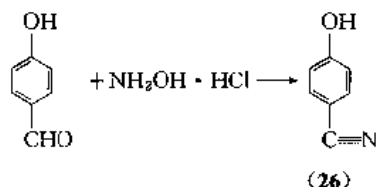
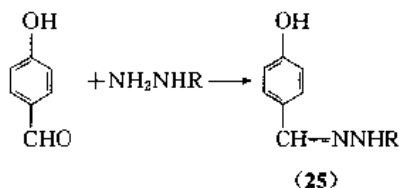
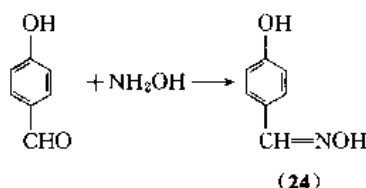
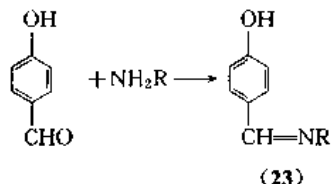
水杨醛和对羟基苯甲醛还可以进行卡尼查罗反应,

在金属镍、钴和银存在下,发生自身氧化还原反应,生成羟苯甲醇和羟苯甲酸^[9,10]。

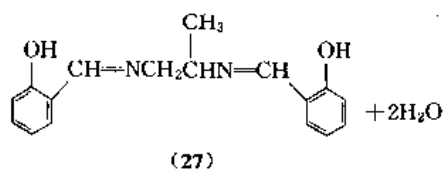
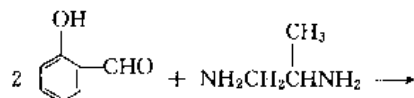


3.1.2. 与胺和酰胺的反应

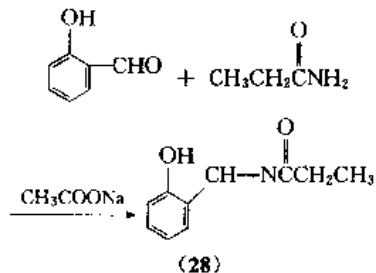
羟苯甲醛与脂肪族和芳香族伯胺反应通常生成亚胺和席夫碱 (Schiff bases) (23), 与羟胺反应生成肟 (24), 与苯肼反应生成腙 (25), 与氨基脲反应生成缩氨基脲 (半卡巴腙), 对羟苯甲醛与盐酸羟胺反应是制备对氰基苯酚 (26) 的较便利的方法^[11]。



水杨醛和 1,2-丙二胺的反应产物是一种极好的螯合剂 (27), 并被广泛地用于石油化工。

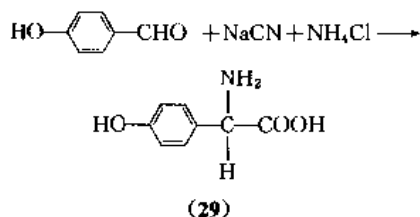


羟苯甲醛和酰胺缩合类似于同族缩合的方法, 反应常在乙酸钠或吡啶等有机碱存在下进行。例如水杨醛和丙酰胺反应生成亚水杨基丙酰胺 (28)^[12]。

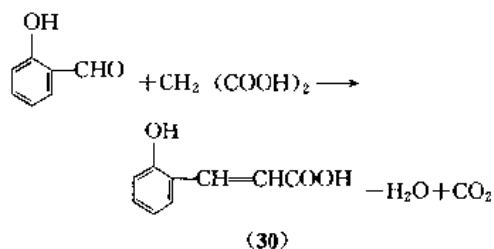


3.1.3. 其他反应

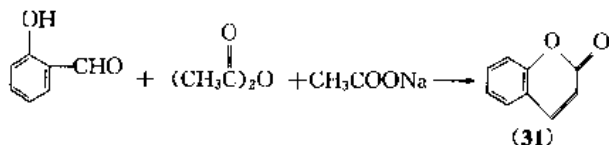
对羟苯甲醛与氰化钠和氯化铵的反应, 即斯脱利格 (Strecker) 合成法制对羟苯基甘氨酸 (29), 它是半合成青霉素和头孢霉素的关键中间体。



羟苯甲醛容易与甲基或亚甲基上相邻一个或两个羧基、羰基、硝基或类似的吸电子基团的化合物反应, 产物通常是 α -不饱和化合物。例如: 水杨醛和丙二酸在乙酸钠存在下反应生成 2-羟苯基- α -丙烯酸即 α -羟基肉桂酸 (30)。



另一个具有重要工业价值的产品香豆素 (31), 是由水杨醛和醋酐、醛酸钠通过珀金 (Perkin) 芳醛酯缩合反应制得的。

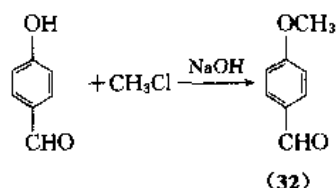


羟苯甲醛易于和醛酮进行克莱森-思米特(Clasin-Schmidt)反应或交叉醛醇缩合反应形成 α -不饱和羰基化合物。

3.2. 羟基的反应

(1) 羟苯甲醛的羟基氢是酸性的, 与碱形成盐。水杨醛的钠、钾、锂、铜盐以螯合物形式存在, 一些水杨醛与金属离子配位络合物的稳定常数已被测定^[13]。

(2) 水杨醛和对羟基苯甲醛通过与甲基卤化物或甲基硫酸酯反应^[14], 可被迅速转化成相应的茴香醛(32)。其他的醛也可以通过相应的卤代物而制得。



3.3. 芳环上的反应

羟苯甲醛的芳环同样参与一些典型的芳香族亲电取代反应, 依据反应条件的不同可以氯化化和溴化, 产生单卤代和二卤代衍生物。

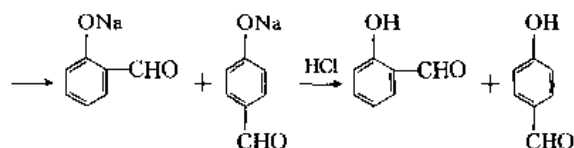
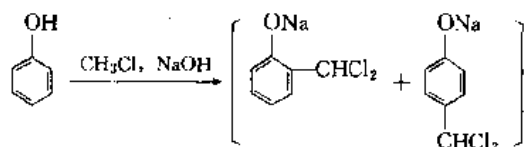
4. 生产方法

羟苯甲醛的工业化生产随原料不同, 工艺路线很多, 羟基和醛基位置不同, 生产方法也不尽相同。主要归纳如下。

4.1. 赖默-梯曼 (Reimer-Tiemann) 反应

以苯酚为原料, 经赖默-梯曼反应获得水杨醛和对羟基苯甲醛是工业上生产最普遍的方法, 并一直沿用至今。

传统的赖默-梯曼反应即以苯酚为原料^[15], 在碱性介质中电离成负离子, 以提高邻、对位的活性, 在氯仿和氢氧化钠作用下, 首先形成氯苄, 然后迅速水解成醛, 再用盐酸酸化苯酚钠盐得到最终产品。邻、对位异构体可以用水蒸气蒸馏挥发发出邻羟基苯甲醛而进行分离。水杨醛收率 20~35%, 对羟基苯甲醛收率 8~11%^[16]。邻、对位产品的比例, 可以通过改变反应条件来控制。反应历程如下:



传统的赖默-梯曼法的优点是合成路线简单, 条件温和, 原料价廉易得。但此法为非均相反应, 由于生成的醛与未反应的酚形成缩合物, 使反应产物收率不高, 原料氯仿、碱耗量大, 成本高, 含酚废水多不易处理是此反应的严重缺点。

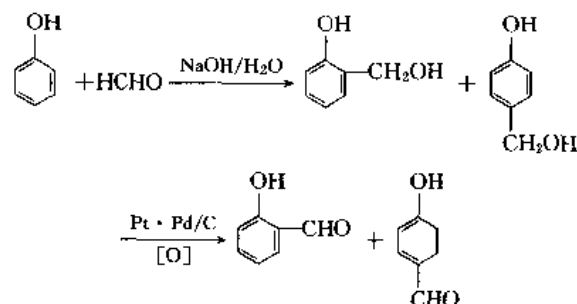
作为此方法的改进, 以醇类或芳烃替代水溶剂^[17], 可以提高羟苯甲醛的收率, 减少焦油生成。使用一定浓度的含水甲醇为溶剂, 可使反应总收率达 83.9%, 其中水杨醛 57.4%, 对羟基苯甲醛 26.5%。

选用适当的相转移催化剂, 如季铵盐、季铵碱等阳离子表面活性剂、叔胺内酯、氨基酸型两性离子表面活性剂^[18~20]、聚乙二醇类都有效果^[21,22], 可加快反应速度, 减少副反应, 可提高反应总收率 20% 以上, 适合于工业化生产。美国道化学公司、日本纯正化学公司都用此法生产对羟基苯甲醛和水杨醛。

此外, α 和 β -CD₄ 环糊精对赖默-梯曼反应有特殊的选择作用^[23], 在控制的条件下, 对位产物选择性可达 100%, 收率 96%。但环糊精用量大, 价格高, 不易回收, 目前尚难成为羟苯甲醛的工业化生产方法。

4.2. 苯酚甲酰化法

苯酚与甲醛在碱性催化条件下缩合时, 发生羟甲基化反应, 即在苯酚羟基的邻位、对位有选择地引入羟基, 得到邻羟甲基苯酚和对羟甲基苯酚。再经铂、钯催化空气氧化得邻、对羟基苯甲醛和苯酚的混合物, 蒸馏分离得到纯的羟苯甲醛, 收率 85%^[24]。



在制备过程中, 用苯基偏硼酸酯和甲醛反应, 然后常压催化氧化, 不用中间产物的分离直接从苯酚得到水杨醛^[25]。

还有资料报道以苯酚为初始原料, 通过与三苯基偏硼酸酯和甲醛反应生成 α -羟苯甲醇^[26], 这个反应比苯酚和甲醛在碱催化且没硼酸存在的情况下要经济^[27]。而

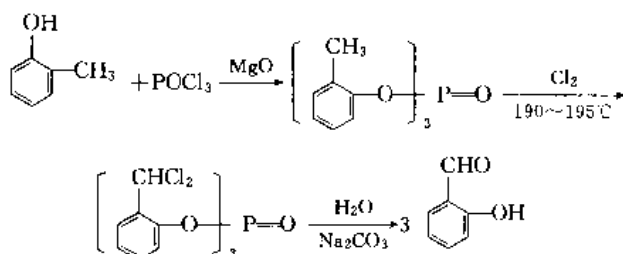
且水杨醇和对羟基苯甲醇的比例可以加不同的催化剂来改变。

70~80 年代日本曾主要以此法生产对羟基苯甲醛。法国 Rhône-Poulenc 公司用此法生产水杨醛。此法原料易得,操作方便,但副产物 2,4-、2,6-二甲醛基苯酚和 2,4,6-三甲醛基苯酚要分离、氧化需要贵金属催化剂。

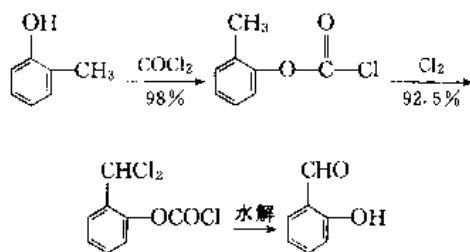
4.3. 甲酚氯化法

此方法通常先酯化甲酚以保护羟基,再经侧链氯化形成二氯苄,水解得羟基苯甲醛。一般选用的酯化剂是无机或有机酰氯,如三氯氧磷、光气,也有用醋酐、四氯化硅或乙酰氯^[28~32]。

三氯氧磷法酯化、氯化、水解得水杨醛总收率 60%,纯度 95%,操作简单,收率高,废水少,成本低。在中国多数厂用此法生产水杨醛。



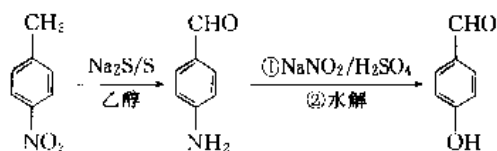
光气法比三氯氧磷法收率高 20%,且原料成本便宜,对于有光气来源和设施的生产厂具有很大的开发价值。



其他两种醛间,对位羟基苯甲醛多用乙酰化法酰化,然后在四氯化碳溶剂中,于 70~72℃ 温度及紫外光照射下通氯 4h,可得间羟基苯甲醛 75% 的收率,同样条件对羟基苯甲醛收率 88%,邻位羟基苯甲醛收率 84%^[33]。由于乙酰化成本高,邻羟基苯甲醛不常用于工业化生产。

4.4. 硝基甲苯法

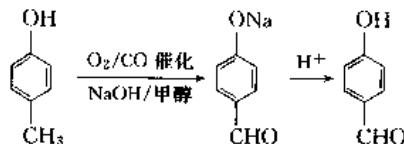
由对硝基甲苯用多硫化钠 (Na_2S_x) 经一步氧化还原反应得对氨基苯甲醛^[34],后者再经重氮化水解制得对羟基苯甲醛^[35,36]。



此方法原料价廉易得,中国 70 年代末对此路线进行一定的探索,第一步氧化还原收率 50%,第二步重氮化水解收率 66~70%,二步总收率只有 35%。80 年代末引入相转移催化剂,反应中加入各种表面活性剂如溴化十六烷基三甲铵、聚乙二醇辛基苯基醚 (OP)、吐温、溴化四丁铵等,改善了中间产物对氨基苯甲醛的自缩聚作用。以工业乙醇为溶剂,加入 2~4% 的表面活性剂,对硝基甲苯与多硫化钠在 80~85℃ 反应 3h,对氨基苯甲醛的收率达 90%。重氮化水解硫酸:对氨基苯甲醛=1.7:1 (摩尔比),反应温度 80~85℃,30min,冷却至 0~3℃,滴加 30% 的亚硝酸钠,反应 15min。再滴入 35% 的硫酸 85℃ 水解,溶剂萃取,氢氧化钠溶液抽提,活性炭脱色,过滤、干燥,总收率可达 70%^[37,38]。此方法的缺点是工艺路线过长,体积庞大,设备利用率低,且三废问题严重。

4.5. 对甲酚氯化法

80 年代研究开发的一种新的对羟基苯甲醛的合成方法是以对甲酚为原料,甲醇作溶剂,碱性介质催化剂条件下与空气或氧气反应,一步生成对羟基苯甲醛^[39,41~45]。



此方法氧化的选择性与催化剂有很大关系,过浅或过度氧化 (产物苯甲醇、苯甲酸衍生物) 以及苯酚自身氧化 (产物树脂状物) 均影响羟基苯甲醛的收率和分离提纯。常用的催化剂为钴盐,如醋酸钴、硝酸钴、硫酸钴、氯化钴等。加入复合催化剂如醋酸铜,可提高过程的转化率和选择性^[46]。

常压氧气氧化反应是在带有搅拌和回流装置的反应釜中进行,物料配比为,对甲酚:碱:甲醇=1:1~1.5:2.5~3 (重量比)。催化剂用量 (按对甲酚计) 约 3.0%,助催化剂用量为催化剂用量的 1/4。反应混合物在搅拌下通入氧气,反应温度 60~65℃,反应时间 8~10h。反应结束后,加水过滤,减压蒸馏,重结晶,得到合格的对羟基苯甲醛过程转化率 90~97%,选择性 75~85%。溶剂回收后循环使用。

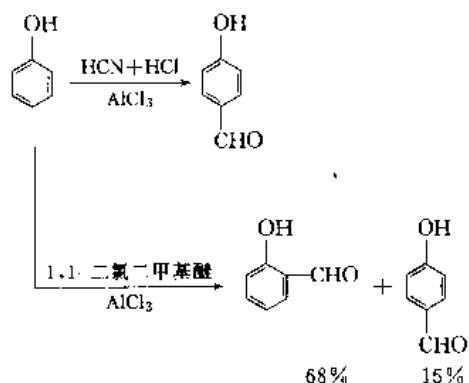
此工艺的开发将使对羟基苯甲醛的生产走向新的发

展阶段,日本、美国和德国研究开发并申请注册数十篇专利。它突出的优点在于技术先进,工艺路线简捷,反应收率高,质量好,易于处理,三废污染与其他方法比较是最少的。因而经济合理。国内已有此法生产对羟基苯甲醛。

4.6. 其他方法

4.6.1. 苯酚盖特门 (Gattermann) 反应

三氯化铝作催化剂,在苯酚中加入液态氢氰酸,通干燥的氯化氢后,冰水中分解主要得到对羟基苯甲醛^[47],三氯化铝和二氯二甲苯醚反应得到邻、对位产物。



上述反应中使用的氢氰酸有毒,如果用氯化锌 $[\text{Zn}(\text{CN})_2]$ 替代氢氰酸,在反应器中发生氢氰酸即成为改进的 Gattermann-Admas 反应^[48]。

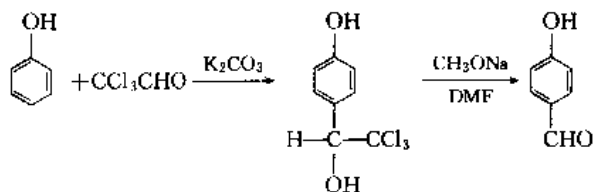
日本精细化学公司用此法生产对羟基苯甲醛,1979 年的生产能力为 40t。

4.6.2. 羟基苯甲酸电解还原法

羟基苯甲醛还可以通过在一个旋转的汞阴极上电解还原^[49],也可以用羟基苯甲酰氯催化还原^[50]。日本曾用此工艺生产羟基苯甲醛。

4.6.3. 三氯乙醛甲酰化法^[51]

以三氯乙醛替代氯仿进行苯酚的甲酰化反应,三氯乙醇基的取代主要发生在羟基的对位,经水解可得对羟基苯甲醛。

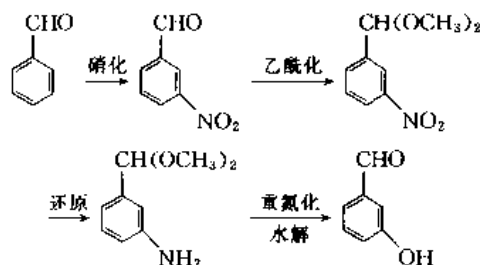


此法的主要缺点是中间体难以提纯分离,总收率仅

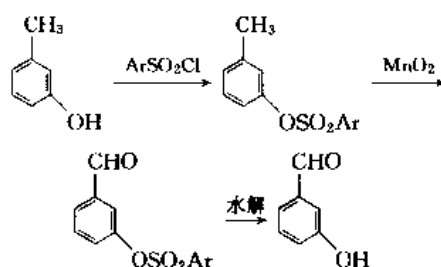
30~40%。

4.6.4. 间羟基苯甲醛的生产方法

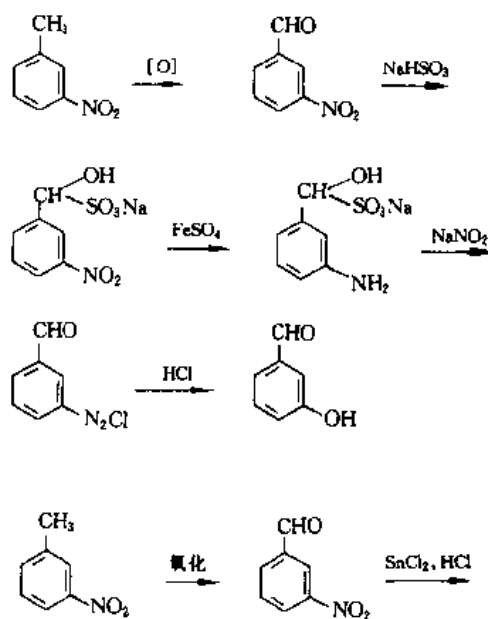
(1) 以苯甲醛为原料,硝化生成硝基苯甲醛,然后乙酰化醛基,还原成氨基物,再经重氮化水解制间羟基苯甲醛^[52]。

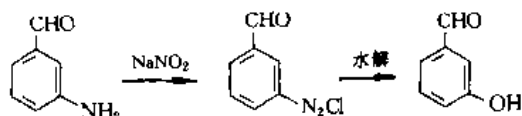


(2) 以间甲酚为原料,苯磺酰氯酯化羟基,生成间甲酚的苯基磺酸酯,然后以二氧化锰氧化,水解制间羟基苯甲醛^[53]。此法二氧化锰氧化一步收率很低。



(3) 以间硝基甲苯为原料,首先氧化成间硝基苯甲醛,再用亚硫酸氢钠、硫酸亚铁或氯化亚锡还原成间氨基苯甲醛,然后重氮化水解得间羟基苯甲醛^[54]。





日本纯正化学公司曾用此法生产间羟基苯甲醛^[3]。

5. 产品规格及分析检测方法

5.1. 邻羟基苯甲醛的规格^[55]

(1) 参考规格

参考规格	工业级
含量, % \geq	60
苯酚, % \leq	35
密度, g/cm ³	1.37
折射率	1.51

参考规格	分析纯	化学纯
外观	合格	合格
密度, g/cm ³	1.1661~1.1671	1.1656~1.1676
折射率	1.5731~1.5739	
沸程, °C	195.5~197.5	193~197.5
	(95%)	(90%)
灵敏度	合格	合格
灼烧残渣, % \leq	0.002	
杂酚油	合格	合格

(2) 水杨醛日本标准参见 JIS K 8390—1992。

5.2. 对羟基苯甲醛的规格^[56]

(1) 参考规格

参考规格	化学纯
含量, % \geq	98.0
外观	合格
熔点范围, °C	116~119 (2)
杂质最高含量, %	
乙醇溶解试验	合格
灼烧残渣 (硫酸盐)	≤ 0.1
氯化物	≤ 0.01

(2) 日本纯正化学公司的规格

含量, % \geq	98
熔点, °C	114~116
水分, % \leq	0.5
游离酸, % \leq	1.5

5.3. 间羟基苯甲醛的规格^[57]

(1) 参考规格

参考规格	分析纯	化学纯
含量, % \geq	99.0	98.0
熔点范围, °C	103~105	103~105
杂质最高含量, %		

乙醇溶解试验	合格	合格
灼烧残渣 \leq	0.1	0.2

(2) 日本纯正化学公司的规格

含量, % \geq	95
熔点, °C	101~103
水分, % \leq	0.5
游离酸, % \leq	1.0

5.4. 羟基苯甲醛的分析鉴定

分析鉴定方法依据样品的组成, 单组分羟基苯甲醛可以用化学滴定^[58]或电位滴定法^[59]; 混合组分羟基苯甲醛以及可能存在的杂质的全分析, 用气相色谱法定量分析^[60]。

6. 毒性、安全及包装贮运

6.1. 毒性和安全

水杨醛具有中等毒性, 对小鼠的急性经口 LD₅₀ 0.3~2.0g/kg 体重。

对羟基苯甲醛具有低急性毒性, 对小鼠的 LD₅₀ 4.0g/kg 体重。

间羟基苯甲醛皮下注射, 对兔子的最低致死量 1.0g/kg 体重。

通常在操作和工业使用过程中偶然摄取的羟基苯甲醛都不会有问题, 但应该明确如果大量地吞服后果是严重的。

对兔子进行的试验表明, 邻、对羟基苯甲醛二者都不可能通过皮肤有害量地吸收, 而间羟基苯甲醛大量地经皮肤吸收可致死。皮肤接触对羟基苯甲醛基本上没刺激, 而水杨醛特别是当长时间或反复接触皮肤时则可能引起烧灼感, 因此应尽量避免这种接触。

对羟基苯甲醛对眼睛有轻微的刺激, 并能引起短暂的角膜损伤。水杨醛对眼睛有明显的刺激, 它能引起疼痛、刺激和角膜损伤。

如果吞服了大量的羟基苯甲醛, 应该立即想办法呕吐或服用催吐药, 然后迅速到医疗部门处理。

接触时应采取防护措施, 用防水手套和鞋, 穿工作服避免暴露, 如果已经与皮肤接触了, 接触部位应立即用肥皂和水洗涤除去污染物。

6.2. 包装贮运

对、间羟基苯甲醛 50kg 包装用纤维桶内衬聚乙烯袋, 5kg 包装用波纹纸箱内衬聚乙烯袋。水杨醛置于密闭遮光的容器中。三种醛均应贮存于阴凉干燥处, 防止受潮、受热。搬运时轻拿轻放, 勿损坏包装。

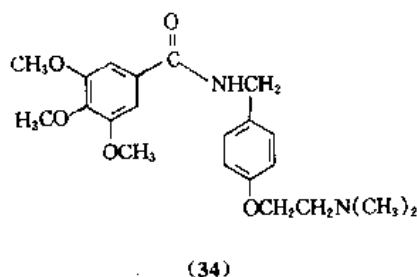
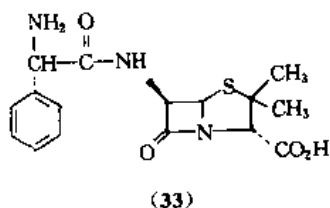
7. 用途

羟基苯甲醛主要用于制造各种产品的化学中间体。

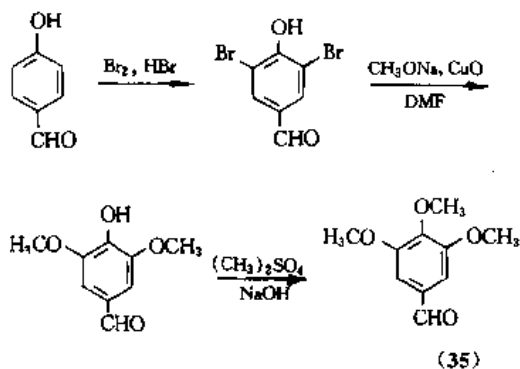
其中最大量是用水杨醛生产香豆素, 香豆素本身又是一种重要的化工产品, 用于香皂、香精、香料以及电镀方面等。三种羟基苯甲醛的主要用途归纳如下。

7.1. 医药工业

羟基苯甲醛在医药方面具有多种用途, 例如, 以对羟基苯甲醛为原料, 经两步合成制得 α - (对羟基苯基) 甘氨酸 [α - (*p*-hydroxyphenyl) glycine]^[61], 它用于生产半合成青霉素 (penicillin)、羟氨苄青霉素 (amoxicillin) (33), 一些头孢霉素类的抗菌素也可以通过这条路线制备^[62]。从对羟基苯甲醛还易于制备止吐药三甲氧基苯甲酰胺 (trimethobenzamide) (34)^[63]。



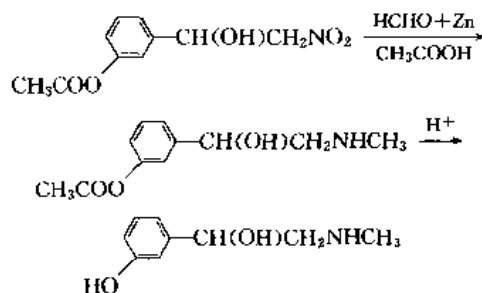
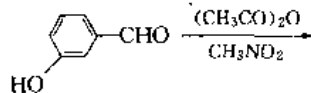
对羟基苯甲醛还大量用于制磺胺抗菌增效剂 [2,4-二氨基-5-(3,4,5)-三甲氧基苯基嘧啶] 的中间体三甲氧基苯甲醛 (TMP) (35)^[64]。



间羟基苯甲醛在医药上作为下列各种药用原料^[65]。

(1) 脱羟肾上腺素 (phenylephrine)

Oc1ccc(cc1)C(O)CN(C)C 是交感神经兴奋剂。



(2) 肾上腺素 Oc1ccc(cc1)C(O)CN(C)C

是血管收缩剂。

(3) 奎宁 (quinine) 抗疟剂。

(4) 俄妥卡因 (orthocain) 局部麻醉剂。

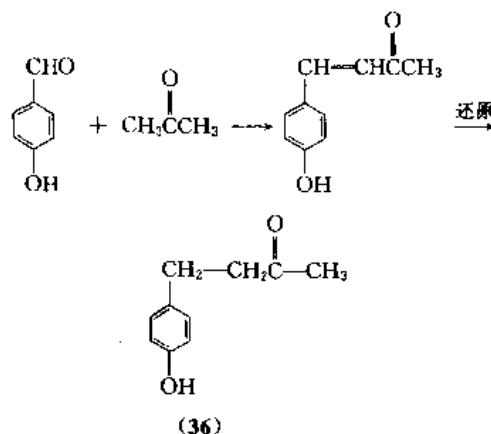
7.2. 食品香料和香精

水杨醛是合成香豆素的原料, 香豆素广泛用在香皂和香精工业上。

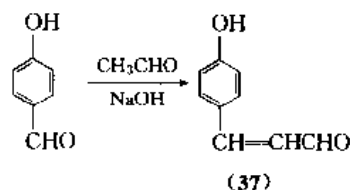
水杨醛本身还能作为香精油和香料的杀菌剂。即使很低浓度的水杨醛 also 具有很强的抗菌活性^[66]。

对羟基苯甲醛虽有令人愉快的芳香气味, 但它本身并不是香料, 却是一个非常有用的合成香料的中间体。对羟基苯甲醛的甲基醚即茴香醛是重要的工业香料和食品添加剂。

另一个重要的香精称为覆盆子酮 [4- (*p*-hydroxyphenyl) butanone] (36), 是从对羟基苯甲醛和丙酮反应, 还原制得。



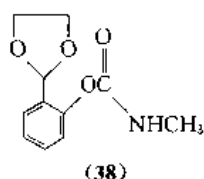
羟基苯甲醛还可用于制香料羟基肉桂醛 (37)。



7.3. 农业化学品

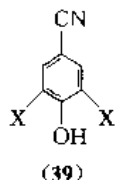
水杨醛是生产除草剂和杀虫剂的有价值的中间体。水杨醛的苯腙用于抑制谷物生斑^[67], 也用于制造除草剂^[68], 另外水杨醛的腙和苯腙都是非常有效的灭菌剂^[69]。

水杨醛的 *N*-甲基和 *N,N*-二甲基氨基甲酸酯缩醛和缩硫醛是非常有效的杀虫剂。如从水杨醛和乙二醇形成的水杨醛环缩醛的 *N*-甲基氨基甲酸酯 [2-(1,3-dioxolan-2-yl) phenyl-*N*-methyl-carbamate] (38) 广泛用于欧洲和非洲国家土豆和可可的害虫防治^[70]。



水杨醛的另一个重要用途是微量营养素的合成。特别是铁离子螯合物已用于柑桔和橄榄林的碱性和石灰土壤。

对羟基苯甲醛已广泛地用作合成各种农业化学品的中间体。对羟基苯甲醛经卤代, 然后转化成腈, 脱水生成 3,5-二卤-4-羟基苯腈 (3,5-dihalo-4-hydroxybenzonitrile) (39), 二溴代和二碘代化合物, 即 4-羟基-3,5-二溴和二碘苯腈^[71]都是重要的除草剂。一些腈的衍生物也是有效的除草剂^[72], 用于除谷物田间的阔叶杂草。



7.4. 电镀

水杨醛还广泛地用于电镀工业中镀镍的光亮剂和匀涂剂。由水杨醛和脂肪醇胺(含一个伯氨基)形成的亚胺是在铁和钢上面镀锌的有效光亮剂^[73]。在另一镀锌工艺中, 在含聚氮砷的非氰碱性浴中, 水杨醛本身就有助于在钢上镀锌过程中产生亮光^[74]。

对羟基苯甲醛和它的甲酯 (*p*-methoxybenzaldehyde) 对茴香醛用于碱性镀锌增亮, 无论在非氰和有氰浴中都可起到光亮剂和匀涂剂的作用。

含间羟基苯甲醛的镀镍用光亮剂, 在镍表面具有极强的附着力。

7.5. 炼油工业

水杨醛和胺的缩合产物用于除去或中和那些使石油

氧化降解的金属离子, 如丙二胺和水杨醛的反应产物 (*N,N'*-disalicylidene-1,2-propanediamine) (27) 就是一种重要的螯合剂, 这是由于它显著的螯合特性以及它对油的溶解性决定的。其他的加成物还可用于润滑油和汽油的洗净剂, 燃料油、汽油的沉降剂, 以及改善聚酯润滑油、汽油、石油高温稳定性的抗氧剂^[75~80]。

7.6. 聚合物应用

水杨醛和聚乙烯醇反应生成的缩醛可以提供聚乙烯醇纤维上染料受体位置, 并改善由乙烯氯化物树脂和聚乙烯醇形成的混合纤维的光稳定性^[81,82]。

水杨醛苯腙和水杨醛腈的金属配位螯合物提供聚乙烯醇的抗氧化保护和紫外稳定性。因此从水杨醛和芳胺如对氨基酚或 α -萘胺形成的亚胺一定程度上可作为聚烯烃的热稳定剂^[83~85]。

纤维上结合对羟基苯甲醛提供形成稳定的曼尼期 (Mannich) 碱的位置, 可改善聚乙烯醇纤维的弹性和染色度。对羟基苯甲醛使纤维上的羟基转变成缩醛基, 然后与甲醛和氨或脂肪胺迅速反应, 并形成非常稳定的曼尼期碱连接在聚合物骨架上^[86]。

7.7. 其他

水杨醛和含活泼亚甲基(如乙酰丙酮)的反应产物是良好的紫外吸收剂。用含这个化合物的膜作为紫外滤光器, 可以保护对光敏感的食物、木制品、纸、染料、纤维、塑料^[87]。

水杨醛和羟胺的反应产物水杨醛肟在摄影上可以有效地防止在铜支持体上卤化银乳胶的雾化^[88], 它还形成电子传真记录纸的基底并与阳离子聚合物结合用于其他电子干燥记录过程^[89]。

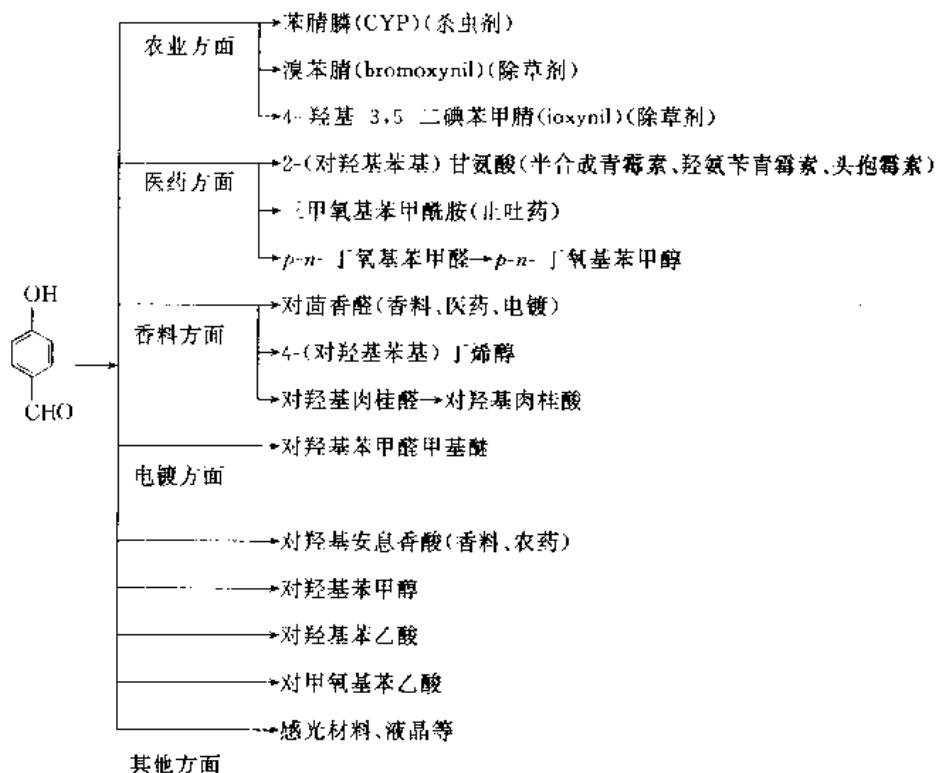
水杨醛肟的铜螯合能力已用于从海水淡化车间废水中的盐中除去铜^[90]。在其他方面, 水杨醛肟与铁和铜的螯合能力还用于含无机过氧化物漂白粉的稳定化。

在日本对羟基苯甲醛的应用分配为医药行业 50~60%, 香料 20~30%, 液晶及其他 10~20%, 日本纯正化学公司生产的羟基苯甲醛大部分用于自己后续产品的深加工, 见表 2。

8. 经济概况

目前世界上最大的两个水杨醛和对羟基苯甲醛的生产厂是美国的道化学公司和法国的 Rhône-Poulenc 公司, 日本纯正化学公司和日本精细化学品公司也生产对羟基苯甲醛和间羟基苯甲醛。中国也有山东新华制药厂和上海大众制药厂生产对羟基苯甲醛和水杨醛。水杨醛世界范围内总的生产能力据估计大约在 4000~6000 t/a。道化学公司的产品作为商品出售, 而 Rhône-Poulenc 公司的产品大部分用于内部生产香豆素。1980 年水杨醛

表2 日本纯正化学公司对羟基苯甲醛衍生物



的价格是6.0美元/kg。近年中国水杨醛货源紧张,供不应求,价格在4.5万元/t左右。

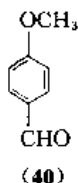
目前美国道化学公司生产的对羟基苯甲醛只供自用,产量约1000t/a,现价9.00美元/kg。日本纯正化学公司1985年生产能力150t/a,1986年价格5000~6000日元/kg。中国对羟基苯甲醛总生产能力接近1000t/a,售价6.0~6.5万元/t。

间羟基苯甲醛日本纯正化学公司和日本精细化学公司有生产,总生产能力50~60t/a,其中内销30~40t/a,出口10~20t/a。1992年9月价格8000~12000日元/kg。

9. 衍生物

9.1. 茴香醛^[91] (*p*-anisaldehyde)

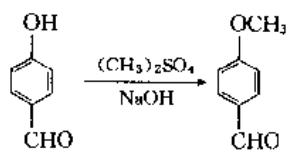
茴香醛又称对甲氧基苯甲醛 (*p*-methoxybenzaldehyde) [123-11-5] (40), $C_8H_8O_2$, 分子量136.15。



性质 无色油状液体。熔点0℃, 沸点249.5℃

(248℃), 144~200℃ [28kPa (210mmHg)], 134~135℃ [1.6kPa (12mmHg)], 83℃ [266.6Pa (2mmHg)]。密度1.12g/cm³。折射率1.5730。闪点108℃。能与乙醇、乙醚混溶,易溶于丙酮和氯仿,溶于苯,不溶于水。能随水蒸气挥发。

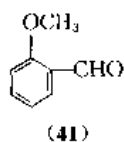
生产方法 茴香醛存在于茴香油、小茴香油、茴萝卜油、金合欢花油、香荚兰膏等中。可从天然原料中提取,亦可从对羟基苯甲醛合成^[88]。



用途 本品具有持久的山楂香气,在山楂花、葵花、紫丁香香精中作主体香料,在铃兰香精中作和香剂,在桂花香精中作修饰剂,也可用于日用香精和食品香精,与蜜桔等的精油配合,效果很好。医药工业用于制造抗微生物的药物羟氨苄青霉素等,是抗组胺药物的中间体。

9.2. 邻茴香醛^[91] (*o*-anisaldehyde)

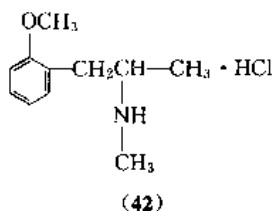
邻茴香醛又称邻甲氧基苯甲醛 (*o*-methoxybenzaldehyde)、水杨醛甲基醚 (salicylaldehyde methylether) [135-02-4] (41), $C_8H_8O_2$, 分子量136.15。



性质 无色棱形晶体。熔点 39°C ，沸点 238°C 、 $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ (2kPa 即 1.5mmHg)，密度 $1.1326\text{g}/\text{cm}^3$ ，折射率 1.5597 ，闪点 117°C 。溶于醇、醚、苯，不溶于水。与硫酸作用呈黄色。

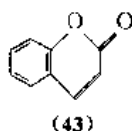
生产方法 用水杨醛经与硫酸二甲酯甲基化反应而制得。

用途 邻茴香醛为有机合成中间体，用于香料、医药的生产。邻茴香醛可用于生产拟肾上腺素药物喘咳宁 (42)。



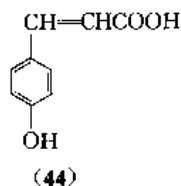
9.3. 香豆素 (coumarin)

香豆素又称 1,2-苯并呋喃、氧杂萘邻酮、邻氧萘酮、香豆内酯、苯并邻氧萘酮、1,2-苯并吡喃酮 [91-64-5] (43)， $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ ，分子量 146.15 (见香豆素)。



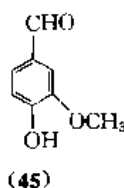
9.4. 对香豆酸 (p-coumaric acid)

对香豆酸又称对羟基苯基丙烯酸、对羟基肉桂酸 [501-98-4] (44)， $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ ，分子量 164.16。



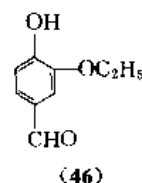
9.5. 香兰素 (vanillin)

香兰素又称香草醛、3-甲氧基-4-羟基苯甲醛 [121-33-5] (45)， $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ，分子量 152。



9.6. 乙基香兰素 (ethyl vanillin)

乙基香兰素又称 3-乙氧基-4-羟基苯甲醛 [83072-44-0] (46)， $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ ，分子量 166。



参考文献

- [1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 13, p. 70, 1981.
- [2] "Umanns", 5th ed., vol. A3, p. 407, 1985.
- [3] "1987 年版ファインケミカル年鑑", p. 391, シーエムシー編集部.
- [4] "1986 年版ファインケミカル年鑑", p. 385, シーエムシー編集部.
- [5] Baker, W., Brown, N. C., *J. Chem. Soc.*, **151**, 2303 (1948).
- [6] Dakin, H. D., *Am. Chem. J.*, **42**, 477 (1909).
- [7] Dakin, H. D., "Organic Synthesis Col.", vol. I, p. 149, Wiley-Interscience, New York, 1945.
- [8] 顾可权, 《重要有机化学反应》, 第二版, 111 页, 上海科学技术出版社, 上海, 1983 年.
- [9] Pear, I. A., *J. Org. Chem.*, **12**, 85 (1947).
- [10] Kudryavtsev, G. I., Shilov, E. I., *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **64**, 73 (1949).
- [11] VanEs, T., *J. Chem. Soc.*, 1564 (1965).
- [12] Pakya, K. C., Sohdi, T. S., *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **7A**, 361 (1938).
- [13] Meller, D. P., Maley, L., *Nature*, **159**, 370 (1947).
- [14] Eapen, K. C., Yeddanapalli, L. M., *Makromol. Chem.*, **119**, 4 (1968).
- [15] Wynberg, H., *Chem. Rev.*, **60**, 169 (1960).
- [16] 王玉春, 现代化工, **6**(4), 23 (1986).
- [17] US3365500 (1968), Pontz, Donald F. (Dow Chemical Co.).
- [18] EP 74272 (1981), Hamada Kazuhiko et al. (Sumitomo Chemical Co., Ltd.).
- [19] WO 8700167 (1987), Thoer, Annick et al. (Institute National Polytechnique de Toulouse).
- [20] EP 68725 (1981), Hamada Kazuhiko et al. (Sumitomo Chemical Co., Ltd.).
- [21] Neumann, R. et al., *Syn.*, 569 (1986).
- [22] 公開特許公報 昭 64-38039 (1989).
- [23] Makoto Komiyama, Hidefumi Hirai, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2018 (1983).
- [24] DE 2612844 (1976), Leludde, J. (Rhône-Poulenc S.

- A.).
- [25] US3321526(1967), Marchard, P. A. R., Grenet, J. B. (Rhône-Poulenc S. A.).
- [26] FR 2305420(1975), Leludee, J. (Rhône-Poulenc S. A.).
- [27] Fiege, H., Wedemeyer, K., Bauer, K. A., Krempel, A., Mölleken, "Fragrance and Flavor Substances", in Croteau R. (ed.), "Fragrance Flavor Subst. Proc. Int. Haarman & Reimer Symp.", 2nd, 63-73, 1979.
- [28] US 3641158(1969), Deinet, A. J., Klein, D. X. (Tennco. Chem., Inc.).
- [29] DE OS1925195(1969), Hoffmann, H., Datow, J., Wenner, G. (BASF).
- [30] 公開特許公報 昭 52-156826(1977), 和具正克, 林昭一郎(吴羽化学工業株式会社).
- [31] 公開特許公報 昭 58-124729(1983), 由谷清彦, 田中健司(徳山曹達株式会社).
- [32] JP 7303831(1968), Saruwatari, K., Gono, T., Tsubone, K. (Yoshitomi Pharmaceutical Ind.).
- [33] 公開特許公報 昭 62-155236(1987), 加藤邦興, 佐藤誠(制鉄化学工業株式会社).
- [34] Budde, W. M., Schaefer, G. F., *Org. Syn. Coll.*, IV, 31 (1963).
- [35] 上海大众制药厂等, 医药工业, 9(4), 8(1978).
- [36] PL 126462(1984), Bogoczek, Romuald; Kociolek, Elzbieta.
- [37] 加藤邦興等, 日本化学会誌, 729(1980).
- [38] 加藤邦興等, 日本化学会誌, 225(1981).
- [39] 公開特許公報 平 02-172941(1990), 竹下明, 徳丸融(住友化学工業株式会社).
- [40] 公開特許公報 平 02-172942(1990), 竹下明, 徳丸融(住友化学工業株式会社).
- [41] 公開特許公報 昭 63-216839(1988), 大須基正, 鈴木幹夫(住友化学工業株式会社).
- [42] 公開特許公報 昭 62-132836(1987), 上村寛(シーケーファインケミカルズ).
- [43] EP 323290(1990), Camopo, Philippe.
- [44] 孟祥军等, 中国医药工业杂志, 21, 233(1990).
- [45] 戴萍等, 医药工业, 19(4), 174(1988).
- [46] EP330036(1989), Schnatterer, Albert (Bayer AG.).
- [47] 化学工業部科学技术情報研究所, 《世界精細化工手冊》, 443 页, 北京, 1986 年。
- [48] US 4190605(1978), Muench, Wayne C., Strand, Glen O., Hormel, Thad S. (Dow Chemical Co.).
- [49] Udupa, K. S., Subramanian, G. S., Udupa, H. V. K., *Ind. Chem.*, 39, 238~241(1963).
- [50] JP 6813204(1965), Abe, Shigehiro; Sato, Kikumasa; Hsami, Tadao; Amakasu, Takeshi (Seimi Kagaku Co., Ltd.).
- [51] GB 1331664(1971), Comforth, John W., Schofield, John A. (Shell Internationale Research Maatschappij N. V.).
- [52] Eliel, E. L. et al., *J. Chem. Soc.*, 1628(1955).
- [53] DE 162322.
- [54] Woodward, R. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 860 (1945).
- [55] 《中国化工医药大全》, 第一卷, 16820 页, 科学出版社, 北京, 1991 年。
- [56] 《中国化工医药大全》, 第一卷, 27860 页, 科学出版社, 北京, 1991 年。
- [57] 《中国化工医药大全》, 第一卷, 37920 页, 科学出版社, 北京, 1991 年。
- [58] JIS K-8390(1992).
- [59] 魏玉鹏, 江苏化工, (2), 45(1992).
- [60] 张兰平, 康汝洪, 王印堂, 色谱, 8(6), 400(1990).
- [61] NL 6607754(1966), (Rohm & Haas GmbH).
- [62] US 3946003(1976), Cooper, R. O. (Eli Lilly and Company).
- [63] US 2879293(1959), Goldberg, M. W. (Hoffmann-LaRoch, Inc.).
- [64] PL 126462 (1984), Bogoczek, Romuald; Kociolek, Elzbieta; Miemus, Grazyna; Waniczek, Henryk (Akademia Ekonomiczna, Wrocław).
- [65] 化学工業部科学技术情報研究所, 《世界精細化工手冊》, 1041 页, 北京, 1986 年。
- [67] US 2818367(1957), Jaworski and Gaertner, V. R. (Monsanto Chemical Co.).
- [68] Mazza, M., Montanari, L., Pavanetto, F., *Farmaco, Ed. Sci.*, 31(5), 334(1976).
- [69] Rotmistrov, M. N. et al., *Mikrobiol. Zh. (Riev)*, 36(2), 244(1974).
- [70] Ouellette, R. P., King, J. A., "Chemical Week Pesticides Register", McGraw-Hill, New York, 1976.
- [71] US 3397054(1968), Hart, R. D., Harris, H. E. (Schering Corporation).
- [72] De Navarre, M. G., "The Chemistry and Manufacture of Cosmetics", 2nd ed., vol. III, pp. 85~100, 1975.
- [73] DE 1961812 (1970), Copa, R. P., Vonpless, J. A. (Stauffer Chemical Co.).
- [74] DE 2608644(1976), Fujita, S., Murayama, K., Kaneda, T. (Japan Metal Finishing Co.).
- [75] Polss, P., *Hydrocarbon Process*, 61(1973).
- [76] US 3919094(1978), Schiff, S. (Phillips Petroleum Co.).
- [77] GB 1077760 (1967), (Mobil Oil Corp.).
- [78] US 3634248(1972), Andress, H. J. (Mobil Oil Corp.).
- [79] US 3399041(1968), McCabe, L. J. (Mobil Oil Corp.).
- [80] DE 60835(1968), Hoerding, D.
- [81] JP 5561(1955), Kenichi, T. et al. (Kurashiki Rayon Co.).
- [82] JP 7387198(1973), Furuno, M., Hoshino, S. (Asahi Dow Ltd.).
- [83] US 3208968(1965), Cyba, H. A., Sparks, A. K.

- (Universal Oil Products and Sun Oil Co.).
- [84] NL 6614765 (1967), (Imperial Chemical Industries Ltd.).
- [85] SU 253349 (1969), Matveeva, E. N. et al. (State Scientific Research Institute of Polymerized Plastics).
- [86] Matsubayashi, K., Tanabe, K., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **62**, 1753 (1959).
- [87] DE 1087902 (1960), Lauerer, D., Pestemer, M. (Farbenfabriken Bayer AG).
- [88] US 2864748 (1958), Mones, A. H. (Faximile, Inc.).
- [89] JP 7345243 (1973), Sekine, Y., Shimotsuma, W. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.).
- [90] Moore, R. H., "U. S. Office Saline Water, Research and Development Progress Report", p. 651, p. 687, 1971.
- [91] 章恩规,《精细有机化学品技术手册》, 255页, 科学出版社, 北京, 1992年。

qiangjisuosuan jiqi yanshengwu

羧基酸及其衍生物 Hydroxy Carboxylic Acids and Derivatives

刘秀霞 化学工业部北京化工研究院

黄凤兴 化学工业部北京化工研究院

1. 概述	15	7.2.7. 衍生物	26
2. 物理性质	16	7.2.8. 毒性	27
3. 化学性质	17	7.3. β -羧基丙酸及 β -丙内酯	27
4. 生产方法	17	7.4. 羧基丁酸和羧基异丁酸	27
5. 一般分析方法	19	7.4.1. 物理性质	27
6. 毒性	19	7.4.2. 化学性质	27
7. 重要的羧基酸	19	7.4.3. 制备方法	28
7.1. 羧基乙酸	19	7.4.4. 用途	28
7.1.1. 物理性质	19	7.5. 二羧基甲基戊酸	29
7.1.2. 化学性质	20	7.6. 糖醛酸(多羧基酸)	29
7.1.3. 生产方法	20	7.6.1. 物理和化学性质	29
7.1.4. 用途	21	7.6.2. 生产方法及用途	29
7.1.5. 质量标准和分析方法	21	7.7. 羧基苯甲酸	30
7.1.6. 贮存和运输	21	7.7.1. 物理性质	30
7.1.7. 卫生与安全	21	7.7.2. 化学性质	31
7.1.8. 衍生物	22	7.7.3. 生产方法	31
7.2. 乳酸	22	7.7.4. 分析方法	32
7.2.1. 物理性质	22	7.7.5. 用途	32
7.2.2. 化学性质	23	7.7.6. 衍生物	32
7.2.3. 生产方法	24	7.7.7. 毒性	33
7.2.4. 分析方法	26	7.8. 多羧基苯甲酸	33
7.2.5. 贮存和运输	26	参考文献	34
7.2.6. 用途	26		

1. 概 述

羧基酸(hydroxy carboxylic acids)广泛存在于自然界中,在动植物的新陈代谢过程中起着重要的媒介作用。它存在于许多植物果实中,但含量低,而且在大多数情况下与其他有机酸共存,不易分离。工业上除个别品种外,一般采用合成法和发酵法生产。

Scheele 在 1780 年报道了在酸奶中发现了(R)-

(-)-乳酸,这是首次发现羧基酸的报道。Scheele 也在 1785 年、1769 年和 1784 年分别发现了(S)-(-)-苹果酸、(S)-(+)-酒石酸和柠檬酸,并以它们钙盐的形式分离出来^[1]。

羧基酸可以分为脂肪族羧基酸和芳香族羧基酸。

脂肪族羧基酸的分子可以含有 1 个或几个羟基,也可以含 1 个或多个羧基。最简单的羧基酸是单个羟基和单个羧基的化合物,这种羧基酸可以按羟基和羧基的相

表 1 几种羟基羧酸及其衍生物

类 型	名 称	CAS 登录号	分子式	分子量
一元酸	在 α 位有一个羟基			
	羟基乙酸	[79-14-1]	HOCH_2COOH	76.03
	羟基乙酸正丁酯	[7397-62-8]	$\text{HOCH}_2\text{COO-C}_4\text{H}_9$	132.16
	(<i>R,S</i>) 扁桃酸	[611-72-3]	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$	152.15
	(<i>R,S</i>) 乳酸	[598-82-3]	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	90.08
	(<i>R,S</i>)- α -羟基丁酸	[600-15-7]	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCOOH}$	104.11
	在 β 位有一个羟基			
	羟基丙酸	[503-66-2]	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	90.08
	β -丙内酯	[57-57-8]	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array}$	72.06
	在 γ -位或更远位置上有一个羟基			
二元酸	γ -羟基丁酸	[591-81-1]	$\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	104.11
	γ -丁内酯 ^①	[96-48-0]	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{O} \end{array}$	86.09
	(<i>R,S</i>)-蓖麻醇酸	[141-22-0]	$\begin{array}{c} \text{CH-CH}_2\text{-CHOH-C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{CH-(CH}_2)_7\text{-COOH} \end{array}$	298.45
	(<i>R,S</i>)-甘油酸	[600-19-1]	$\text{HOCH}_2\text{CHOHCOOH}$	106.08
	二个羟基			
	一个羟基			
	羟基丙二酸	[80-69-3]	HOOC-CHOHCOOH	120.06
	(<i>R,S</i>)-苹果酸	[617-48-1]	$\text{HOOC-CH}_2\text{CHOHCOOH}$	134.09
	三个羟基			
	(<i>R,S</i>)-酒石酸	[133-37-9]	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC-CH-CH-COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	150.09
三元酸	内消旋酒石酸	[147-73-9]	$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	150.09
	柠檬酸 ^②	[77-92-9]	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{COOH} \quad \text{OH} \quad \text{COOH} \end{array}$	192.13

① 见 γ -丁内酯。

② 见柠檬酸。

对位置不同分为以下三类：

① 2-或 α -羟基酸；

② 3-或 β -羟基酸；

③ 4-或 γ -羟基酸以及羟基和羧基相对位置更远的羟基酸。

表 1 列出了几种有重要工业意义的羟基羧酸及有关的化合物。

芳香族羟基羧酸也称为酚酸，指的是在芳环上带有酚(羟)基的芳香羧酸。芳香族羟基羧酸在自然界中以它们相应的酯、醚、分子间的酯(缩酚酸)或环醚酯(缩酚酸环醚)存在。主要用于医药、染料、橡胶、液晶等行业。

脂肪族羟基羧酸在工业上产量不大,但用途广泛,是一

类很重要的产品。

2. 物理性质

羟基酸的性质与它们分子中所具有的羟基数目、羧基数目及它们的相对位置有密切关系。大多数的天然羟基酸具有手性结构并具有旋光性。

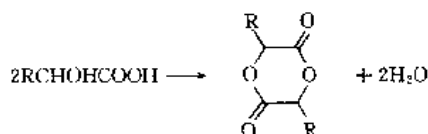
脂肪族羟基酸的沸点明显高于相应的脂肪酸,大多数羟基酸在常温下是结晶的固体,这是由于分子中所含羟基相互缔合而造成的。这些化合物在常压下蒸馏会发生分解,只能在真空中进行蒸馏。一些分子量较低的羟基酸具有吸湿性,多以浆状形态存在,有时甚至难于得到无水物。

3. 化学性质

羟基酸的化学性质主要在于它们同时存在羟基和羧基, 可进行这两个基团的各种典型反应。

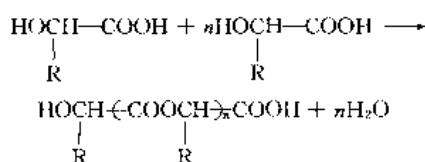
(1) 成盐反应 羟基酸具有一定的酸性, α -羟基酸和 β -羟基酸由于连接羧基与连接羟基的碳原子较近, 羟基的极性对羧基产生影响, 使它的酸性比相应的羧酸强, 很容易生成盐。

(2) 酯化反应 羟基酸中的羟基或羧基可以分别与其他的羧酸或醇反应生成酯。 α -羟基酸和 β -羟基酸很容易与其他醇生成酯。 α -羟基酸能进行两个分子间羟基与羧基的交错酯化反应, 生成六元环状二酯, 这种化合物一般称为交酯, 系统名称为: 1,4-二氧杂环己烷-2,5-二酮。



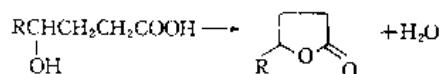
这一反应很容易进行, 所以 α -羟基酸除了以钠盐形式存在以外, 一般很难保持单分子状态。

在 α -羟基酸分子间也能发生生成线型聚酯型的酯化反应。



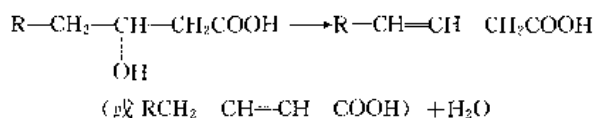
其他类型的羟基酸也能发生这一反应。

γ -羟基酸和 δ -羟基酸能进行分子内酯化反应生成内酯, 这个反应比分子间酯化反应速度快。



γ 内酯是很稳定的化合物, 只有在碱性条件下加热才能开环生成相应的盐。若用氨处理内酯则生成相应的内酰胺。

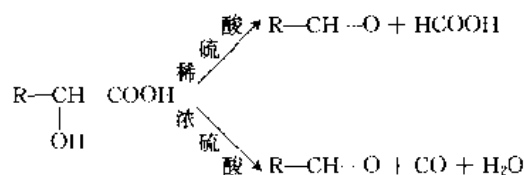
(3) β -羟基酸失水生成不饱和酸 β -羟基酸容易进行分子内脱水反应生成 α, β -不饱和酸和 β, γ -不饱和酸。



当与硫酸共热时, 该反应更容易进行。由于 β -羟基

酸难于生成四元环, 所以不易得到 β -内酯。

(4) 脱羧基反应和氧化分解反应 α -羟基酸由于羟基和羧基对两个相近碳原子的作用, 削弱了该 C—C 键, 当用稀硫酸处理时, C—C 键断裂, 脱掉一个分子的甲酸生成醛, 若用浓硫酸处理则生成一氧化碳和水。



β -羟基酸同样条件下经历这一反应生成少一个碳原子的酮。这一反应可用于定量测定某些羟基酸。例如, 乳酸很容易转化成乙醛, β -羟基丁酸能转化为丙酮。这一反应能用于合成一些高级醛或酮, 其特点在于可以调整碳链长度, 得到比原来羟基酸少一个碳原子的醛或酮。

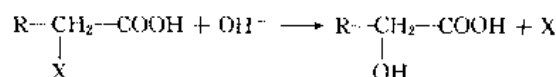
羟基酸在适当的氧化剂作用下可以被氧化分解脱掉羧基, 如 α -羟基酸在二价铁离子存在下与过氧化氢作用很容易被氧化生成二氧化碳和比原来羟基酸少一个碳原子的醛。

(5) 与卤化物反应 羟基酸分子中的羟基可以通过取代反应转化成多种衍生物。例如乳酸用溴化氢处理得到 α -溴代丙酸。碘化氢可以使羟基酸脱羟基生成相应的羧酸。五氯化磷可以使氯取代羟基, 生成氯代羧酸或氯代酰氯。用亚硫酸酐则生成不稳定的酰氯的亚硫酸酯。它能进一步与醇或氨反应分别得到羟基酯和羟基胺。若通过乙酰化保护羟基, 与亚硫酸酐反应则生成相应的酰氯。

4. 生产方法

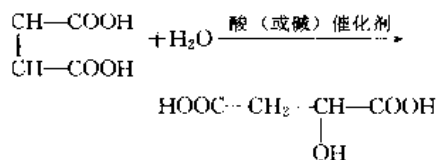
羟基酸在自然界中分布很广, 许多羟基酸都可以从自然界中得到。发酵法是生产羟基酸的主要方法之一, 在后面各种重要羟基酸中将分别加以叙述。在这里只重点介绍一些通过合成制造羟基酸的方法。

(1) 卤代酸水解制羟基酸 在大多数情况下, α -卤代酸水解是直接制造 α -羟基酸的一种重要方法。

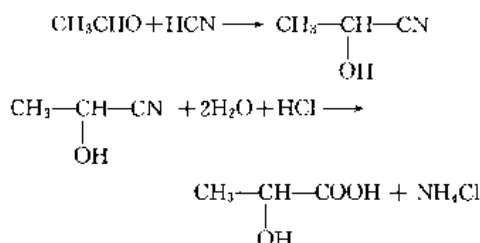


β 卤代酸和 γ -卤代酸水解能生成相应的内酯, 不容易得羟基酸。 δ -卤代酸碱性水解能得到 δ -羟基酸。

(2) 不饱和酸水合 不饱和酸在酸性或碱性催化剂作用下发生水合反应得到羟基酸。例如, 丙烯酸经这种方法得到 β -羟基丙酸。由顺丁烯二酸或反丁烯二酸可以得到外消旋酒石酸。



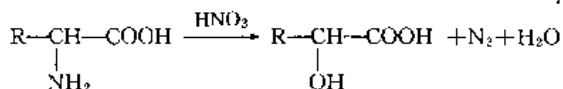
(3) 由醛或酮制 α -羟基酸 醛或酮与氢氰酸加成生成氰醇, 再经水解得到 α -羟基酸。如乙醛与氢氰酸加成生成乳腈, 再经酸催化水解得到乳酸。



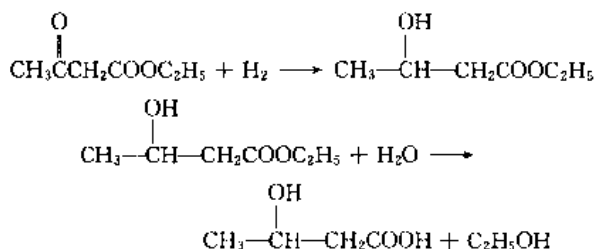
(4) 由 α -烯烃制 α -羟基酸 分子量较高的羟基酸可以由相应的 α -烯烃制得。 α -烯烃在氧存在下, 与 N_2O_4 作用首先生成 α -羟基酸的硝酸酯, 再经水解得到 α -羟基酸^[1]。

(5) 由草酸酯制 α -羟基酸 通过草酸酯与锌、碘代烷作用可以得到 α -羟基酸。

(6) 氨基酸重氮化制 α -羟基酸 氨基酸经过重氮化和脱氨基得到 α -羟基酸。

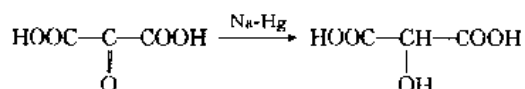


(7) β -酮酯还原制 β -羟基酸 β -酮酯经催化加氢, 再经水解得到 β -羟基酸。如乙酰乙酸乙酯经加氢得到 β -羟基丁酸丁酯, 再水解得到 β -羟基丁酸。



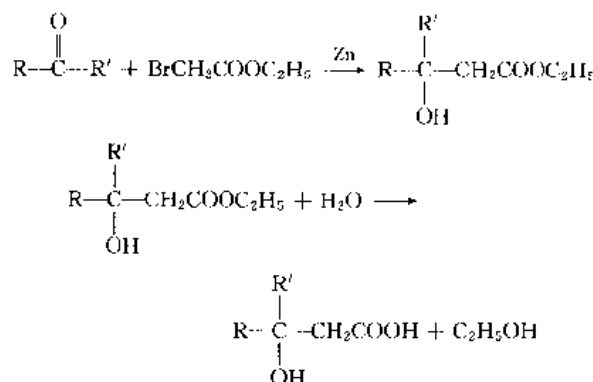
采用这种方法可以从 γ -酮酯和 δ -酮酯分别制得 γ -羟基酸和 δ -羟基酸。

(8) 酮酸加氢 对酮酸分子中的羰基进行选择加氢或还原得到羟基酸。如丙酮二酸用钠汞齐还原得到羟基丙二酸。

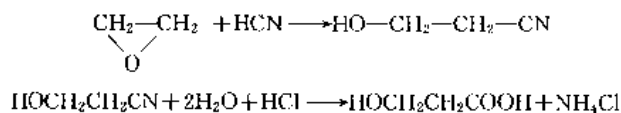


(9) 由 Reformatskii 反应制 β -羟基酸 由 α -卤代酸

酯与醛或酮在活泼锌存在下发生 Reformatskii 反应也能得到 β -羟基酸。



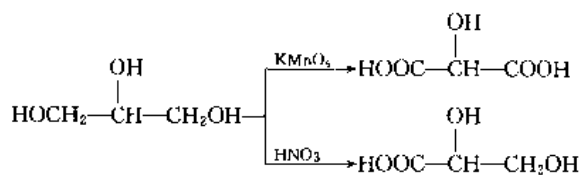
(10) 环氧化合物氰化水解制 β -羟基酸 环氧化合物与氢氰酸反应生成 β -氰醇, 再经水解得到 β -羟基酸。



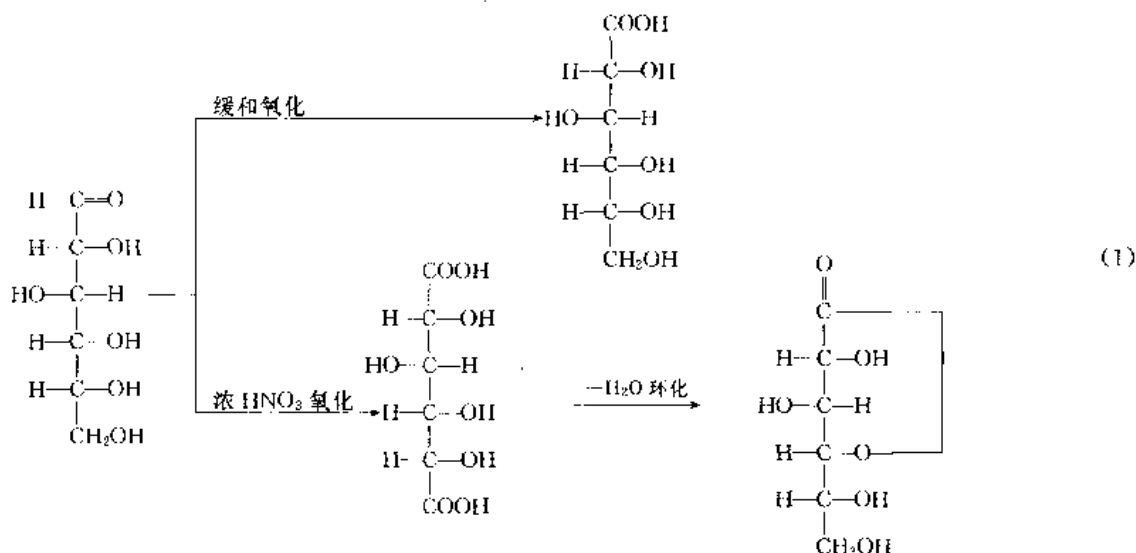
(11) 由不饱和脂肪酸制单羟基二羧酸 不饱和脂肪酸族二元酸经水合或氧化水解得到羟基二羧酸。如顺丁烯二酸或反丁烯二酸在高温下加压水合生产苹果酸。

(12) 由不饱和脂肪酸制多羟基酸 不饱和脂肪酸用过氧化氢或过氧酸氧化得到环氧化合物, 再进一步水解得到二羟基酸。若使用高锰酸盐氧化能得到多羟基酸。

(13) 由多元醇氧化制羟基酸 对多元醇中的部分羟基进行选择氧化, 可以得到不同氧化深度的羟基酸。如甘油用高锰酸钾氧化得到羟基内二酸。用硝酸氧化得到 2,3-二羟基丙酸。



采用不同氧化剂对糖类进行氧化, 将得到不同的产品。在缓和的氧化条件下, 如使用溴水或稀硝酸则只能使糖分子中的醛基氧化, 生成葡糖酸。这种葡糖酸只有在碱溶液中生成碱金属的盐才能稳定存在。在游离酸中很容易环化生成 γ -内酯或 δ -内酯。若使用浓硝酸等强氧化剂, 则生成多羟基二羧酸。多羟基二羧酸不稳定, 很容易环化成内酯。如用浓硝酸处理葡萄糖、甘露糖和半乳糖分别得到葡糖二酸、甘露糖二酸和半乳糖二酸(粘酸)。若使用更强烈的氧化剂, 碳链会发生断裂, 生成低碳数分子的羟基酸, 见反应式 (1)。



通过选择氧化条件和氧化剂,如选用高锰酸钾、铬酸、稀硝酸、浓硝酸等,可以从不同的原料,通过控制氧化深度及断链的程度得到许多种带有支链或不带支链的羧基酸^[3-5]。

5. 一般分析方法

(1) 定性分析 羧基酸与一些金属能发生颜色反应,可以根据颜色的变化来定性分析。如羧基酸与 FeCl_2 反应呈黄色;与铜盐反应有络合现象,有特殊的颜色变化,与砷酸铵能生成具有特有颜色的化合物^[1]。

(2) 定量分析 用酸碱滴定测定羧基酸含量。但在游离酸存在下,羧基酸很容易生成内酯,直接滴定会产生误差。所以要分别测定游离酸量和总酸量。总酸量的测定是用过量的氢氧化钠处理,使内酯水解,再用酸反滴,得到总酸量。也可以通过羧基的乙酰化和羧基的酯化,再测定生成的水来进行定量分析。

色谱法是一种较好的分析羧基酸的方法,如薄层法、高压液相色谱法等。红外光谱、质谱、NMR 也都可以用于分析羧基酸。此外,在某些特殊情况下,要采用一些不同的分析方法。如通过甲基化或甲基硅烷化等,再由气相色谱-质谱定性和定量分析。

6. 毒性

许多重要的羧基酸都能从自然界中得到,并参与动、植物的新陈代谢过程。所以,大多数的羧基酸是无毒或低毒的。只有少数几种羧基酸具有中等毒性。在许多国家,羧基酸允许用于食品行业作为调味剂、添加剂、防腐剂等。

7. 重要的羧基酸

7.1. 羧基乙酸

羧基乙酸 (hydroxyacetic acid, glycolic acid,

2-hydroxyethanoic acid) [79-14-1], 又名乙醇酸。结构式 HOCH_2COOH , 分子式 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$, 分子量 75.0424。羧基乙酸是最简单的羧基酸。1848 年,通过用亚硝酸处理甘氨酸,首次得到了羧基乙酸,到 1851 年被确认。羧基乙酸在自然界中广泛存在,如甘蔗、甜菜及未成熟的葡萄汁等中都含有少量的羧基乙酸,但其含量较低,而且与其他有机酸共存,难以分离回收。在工业中都采用合成法生产。羧基乙酸用于去垢剂、金属清洁剂、电镀、纺织和皮革等行业。

7.1.1. 物理性质

羧基乙酸是无色、无味的半透明结晶固体,属于单斜棱形晶系。晶胞参数为 $a=0.8965\text{nm}$, $b=1.0563\text{nm}$, $c=0.7826\text{nm}$, $\beta=115.083^\circ$ (在 $24\pm 1^\circ\text{C}$, $Z=8$)。羧基乙酸易溶于水、甲醇、乙醇、丙酮和乙酸乙酯,微溶于乙醚,不溶于烃类溶剂。某些其他物理性质见表 2。

表 2 羧基乙酸的物理性质

项 目	数 值
熔点, $^\circ\text{C}$	
α -型	78~80
β -型, 亚稳型	63
沸点, $^\circ\text{C}$	100 (分解)
密度, g/cm^3	1.49
离解常数 K_a (25°C)	1.54×10^{-4}
pH (1mol/L 溶液)	2.4
燃烧热, kJ/mol	697.23
溶解热 (无限稀释), kJ/mol	-11.7
闪点, $^\circ\text{C}$	>300 $^\circ\text{C}$ (分解)

羧基乙酸挥发性差。即使在真空条件下也不能被蒸馏,因为它极易失水发生自酯化反应生成二乙交酯和多乙交酯。也有的报道中认为,羧基乙酸可以被气化而不分

解,气相的羟基乙酸能通过催化脱氢生成水合乙醛酸^[6]。

羟基乙酸水溶液的一些物理性质列于表 3。

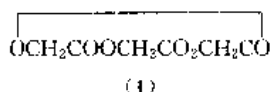
表 3 羟基乙酸和水的平衡溶液性质^[7]

总酸 (以羟 基乙酸 计), %	游离酸 (以 羟基乙酸 计), %	熔 点 °C	沸 点 °C	密 度 g/cm ³
0	0.0	0	100	0.997
10	10.0	-2	100	1.034
20	19.9	5	100.6	1.068
30	29.8	-9	101.7	1.105
40	39.0	-14	103.3	1.141
50	47.7	-19	105.7	1.179
60	56.2	5	108.8	1.219
70	63.6	9.5	112.5	1.261
80	69.0	22		1.302
90	71.5	31		
100	68.5	37		

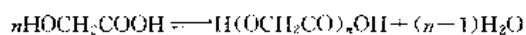
7.1.2. 化学性质

羟基乙酸含有一个羟基和一个羧基,能进行醇和酸的许多典型反应。例如,作为酸能生成盐、酯、酰胺等,作为醇能与其他酸或另一分子的羟基乙酸生成酯,也能生成缩醛、醚等。羟基乙酸中的羟基和羧基两个基团同时发生反应,生成酞氧基乙酸烷基酯和聚羟基乙酸等衍生物。

羟基乙酸水溶液除了含有游离酸外,还含有三聚体的聚酯(1)和二聚体的乙交酯。



在某一确定的羟基乙酸浓度下,游离酸和聚合物之间都存在着平衡浓度,在达到平衡状态的溶液中,所生成的聚合物可以用下面的反应式表示:



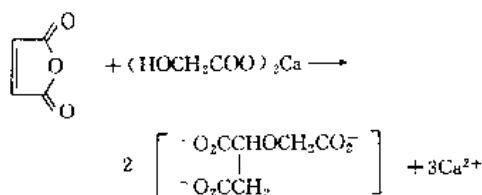
这一反应在室温或低于室温时达到平衡很慢,若通过加热回流则最多只需 2h 就能达到平衡。

羟基乙酸在亚铁盐存在下,可以被过氧化氢氧化,首先生成二羟基乙酸,然后进一步氧化生成甲醛、二氧化碳和水。与浓硝酸或氧化铅、水在 160°C 反应生成草酸。

羟基乙酸用锌和硫酸处理,被还原生成乙醇。

在氧化银作用下,羟基乙酸与硫化氢反应生成硫基乙酸、亚硫基二乙酸等化合物。

在铯或钙离子存在的碱性条件下,羟基乙酸与顺丁烯二酸酐发生加成反应,生成羧甲基氧化丁二酸的钙盐^[9]。



聚羟基乙酸与氨反应或用氢氧化铵溶液处理羟基乙酸酯得到 *N*-羟基乙酰胺。羟基乙酸与胺反应得到取代酰胺。

7.1.3. 生产方法

在工业上一般由一氯乙酸用 50% 氢氧化钠水溶液在 90~130°C 水解进行生产。

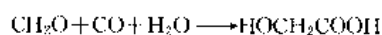


生成的溶液中大约含有 60% 浓度的羟基乙酸和 12~14% 的氯化物。再经过蒸发浓缩及用丙酮萃取得到羟基乙酸^[10]。使用酸性催化剂,在一定的压力下,用水或水蒸气水解也能从一氯乙酸制得羟基乙酸^[11]。这种酸催化过程生成的氯化氢,通过蒸馏排除。

在一氯乙酸的工业生产中,每生产 1t 一氯乙酸将排放约 170kg 母液,这种母液中含一氯乙酸 35~40%,并含有二氯乙酸、乙酸等杂质。将该母液精馏,分出乙酸等低沸点化合物,收集 138~190°C 馏分,与 30% NaOH 溶液在 70~80°C 反应,得到羟基乙酸钠和草酸钠,经结晶分离出草酸钠,用盐酸中和至酸性,得到羟基乙酸^[12]。

德国曾经用草酸通过电解还原制取羟基乙酸。

美国杜邦公司曾在生产乙二醇过程中,羟基乙酸作为这一过程的中间产品被得到。该公司从甲醛和一氧化碳在硫酸、盐酸、磷酸或三氯化硼等酸性催化剂存在下,在约 70.9MPa 的压力和 160~200°C 的条件下,缩合生成羟基乙酸^[13,14]。用硫酸作为催化剂,既污染环境,又腐蚀设备。产品净化提纯首先经活性炭脱色,再用弱碱性阴离子交换树脂处理除去硫酸,然后在 110~120°C 用水蒸气汽提脱除低沸点杂质,再进行阳离子交换处理,除去金属离子杂质^[16],最后将物料冷却至 -25~10°C,并加入高纯度的羟基乙酸诱发结晶,得到较好纯度的羟基乙酸产品^[13,15]。若用 HF 为催化剂,该反应在 20~60°C 和较低的压力下就能很快进行反应生成羟基乙酸^[17],这样在低温条件下能减少酸对反应设备的腐蚀。另外,可以很方便地只通过精馏将催化剂与产物分离。



由甲醛和氢氰酸反应制得的乙醇胺,在 100~150°C 和硫酸、磷酸等酸催化剂作用下水解也能生成羟基乙

酸^[18], 但此法尚未在工业中应用。

在无机酸的 Al、Ga、In、Sn、Ti、Zr、Nb、V、Cr 等盐存在下, 乙二醛与水反应可以得到羟基乙酸。如 15% 的乙二醛水溶液, 用硝酸氧化铬在 180℃ 反应 30min, 乙二醛转化率达到 97%, 羟基乙酸的选择性为 98%^[19]。

乙醛酸水溶液用锌还原也能制得羟基乙酸。5% 的乙醛酸水溶液在室温下用锌还原, 反应 4h, 以 65.2% 的收率得到羟基乙酸^[20]。

乙酸水溶液在较温和的条件下, 用 K_2PtCl_6 和氧进行选择氧化, 得到 41% 的羟基乙酸^[21]。

用淀粉、纤维素等多糖物质为原料, 在浓碱 ($> 8\text{mol/L NaOH}$ 溶液) 中进行降解反应, 能制得羟基乙酸。如用 16mol/L NaOH 溶液在 240℃ 下处理淀粉和纤维素, 可分别得到 46% 和 43% 收率的羟基乙酸^[22,23]。

7.1.4. 用途

羟基乙酸在世界各国的生产量都不大, 全世界年消耗量约 2000~3000t 57% 或 70% 的水溶液^[1]。但在许多行业都能用到羟基乙酸。如用于粘结剂、金属清洗剂、生物降解聚合物、电镀、牛奶或食品店的清洁剂、印染剂、水井清洁剂、建筑、纺织、洗涤剂。

羟基乙酸具有很好的清洁和杀菌作用, 特别是对牛的结核杆菌具有很强的杀菌能力, 它用于牛奶、饮料加工过程中的容器、设备的消毒和清洁。羟基乙酸乙酯是生产液体肥皂组分的一种原料。羟基乙酸也用于合成洗涤剂和配制清洗剂。

羟基乙酸与 Ca^{2+} 能生成螯合物, 也能与 Fe^{3+} 络合, 并能抑制对铁氧化细菌的生长, 所以它能用于工业水处理, 很容易除去碳酸钙和铁垢, 具有很好的处理效果。羟基乙酸与甲酸组成的混合酸清洁剂与铁离子生成的铁盐具有高溶解度, 与单独使用某一种酸相比较, 不容易因生成沉淀而引起结垢。因此, 在换热器和管道中用于排除铁锈和污垢。羟基乙酸能排除任何类型换热器中的硬水水垢、碳酸盐、轧制铁磷和磁性氧化铁。人们认为羟基乙酸是通过调节冷却水的 pH 值而抑制了结垢。羟基乙酸对不锈钢的腐蚀性很小。氯化羟基酸能有效地排除石膏类沉淀^[24], 对不锈钢、锌合金及其他稳定金属基本上没有腐蚀作用。

羟基乙酸用于井水净化能很好地除去碳酸盐和铁垢, 而且不必再加入螯合剂和杀菌剂。但它不能完全代替磷酸盐处理过程。羟基乙酸与盐酸等其他无机酸混合使用效果较好。

羟基乙酸能与铜络合, 可以用做铜和铜合金的抛光剂。铜在拉丝前用羟基乙酸溶液浸渍处理, 能保持铜的光洁。同样, 用含有羟基乙酸、二氯化铵、过氧化氢的水溶液处理铁或铁合金, 能使其表面光洁明亮^[25]。羟基乙酸

与磷酸或硫酸混合后用于不锈钢电解抛光。铝合金用含有磷酸、硫酸和羟基乙酸的溶液进行阳极氧化处理后可以进行电镀。羟基乙酸的钠盐和钾盐用作电镀液添加剂, 是罗谢尔盐的优良代用品。由于羟基酸几乎能与所有的多价金属离子形成络合物, 所以它的盐能在许多电镀液中使用, 如铬、铅、钴、锡、镍。它也用作金属印刷板的刻蚀剂。

羟基乙酸也用于混凝土预制件生产中的配料, 这种工艺可以减少水泥用量而不影响抗压强度。如果水泥用量相同, 能提高抗压强度^[2]。

羟基乙酸在纤维素纺织品中用作交联剂, 能改善织物的抗皱性和染色性。在羊毛染色中用作助染剂。

在制造高级皮革工艺中, 羟基乙酸代替无机酸, 用于脱灰过程和染色中调节 pH 值。

7.1.5. 质量标准和分析方法

羟基乙酸在工业上有 57% 和 70% 两种浓度的商品。其中以 70% 浓度的为主。产品规格见表 4。

表 4 商品 70% 羟基乙酸溶液的规格

项 目	数 据
总酸 (以羟基乙酸计), %	70~72
游离酸 (以羟基乙酸计), %	62.4
甲酸, %	≤ 0.45
灰分, %	≤ 0.35
铁 (以 Fe 计), ppm	≤ 10
铜 (以 Cu 计), ppm	≤ 5
氯化物 (以 Cl 计), ppm	≤ 10
悬浮物 (以体积计), ppm	≤ 0.015

注: 总酸与游离酸之差是聚乙交酯, 聚乙交酯在稀释或中和时转化为游离酸。

羟基乙酸可以通过与 2,7-二羟基萘反应生成紫色化合物来定性分析。

羟基乙酸中若不含其他无机酸和可皂化物质, 可以直接用标准碱液滴定, 需分别测定游离酸和总酸。若有其他化合物存在时, 可用标准硫酸铈氧化法测定, 消耗的硫酸铈即是羟基乙酸量。另一种分析方法是采用 BF_3 催化剂, 用乙酸与羟基乙酸的羟基发生酯化反应, 再用卡尔-菲休法测定生成的水量来定量分析羟基乙酸。

7.1.6. 贮存和运输

羟基乙酸用带有衬里的铁桶包装和运输, 也可用带有加热盘管和有衬里的槽车运输。

7.1.7. 卫生与安全

羟基乙酸在以前被允许用做食品防腐剂, 但后来人

们对此产生怀疑。目前,已认为羟基乙酸具有轻微毒性。大白鼠和豚鼠的经口毒性 LD_{50} 分别为 950mg/kg 和 920mg/kg。羟基乙酸的酸性较强,与皮肤接触会引起肿痛。操作时应穿着橡皮防护服装,并戴防护眼镜。

7.1.8. 衍生物

(1) 醇酐(酰)二羟基乙酸 (diglycolic acid) [110-99-6] 分子式 $HOOC-CH_2-O-CH_2-COOH$, 是两个分子的羟基乙酸脱水生成的醇酐,是从水中结晶析出的白色固体,属单斜棱晶系。熔点 148℃。在 25℃ 时,一级电离常数和二级电离常数分别是 1.1×10^{-3} 和 3.7×10^{-5} 。能发生典型的二元酸的反应。

一氯乙酸与氢氧化钙、氢氧化钡或氢氧化镁共热煮沸生成二羟基乙酸和羟基乙酸。二甘醇氧化也能得到二羟基乙酸。

二羟基乙酸用于制造树脂、增塑剂和用于有机合成。

(2) 羟基乙酸盐 羟基乙酸钠,分子式 $HOCH_2COONa$,用于未经洗涤的碳化羊毛染色,鞣革工艺中的掩蔽剂。羟基乙酸锌和环烷酸锌用于汽车上漆时的底漆。

(3) 羟基乙酸酯 由羟基乙酸直接酯化可以得到羟基乙酸酯。羟基乙酸甲酯用其他醇进行醇解能得到不同的酯。羟基乙酸酯在酸性或碱性催化剂存在时蒸馏,能分解或自酯化生成醇和聚羟基乙酸酯。所以羟基乙酸酯在蒸馏前要先中和,然后在减压下进行蒸馏。

由羟基乙酸钠和卤代烃反应,可以制得相应的羟基乙酸酯。这一方法,原料易得,操作方便,适合于制取少量的实验用羟基乙酸酯^[26]。

一般醇的羟基乙酸酯是无色液体,具有令人愉快的气味。其沸点比相应的乙酸酯高。

羟基乙酸酯是合成具有抗癌活性的异三尖杉酯碱及其类似物的重要中间体,也是合成一些提高润滑油特压性和耐磨性的抗载体添加剂的原料^[26]。

羟基乙酸甲酯 (methyl glycolate) [96-35-5], 沸点 147~149℃, 密度 1.200g/cm³。羟基乙酸乙酯 (ethyl glycolate) [623-50-7], 沸点 158~159℃, 密度 1.083g/cm³。这两种酯易溶于硝基纤维素、醋酸纤维素、醋酸丙酸纤维素和聚乙酸乙烯酯。它们也用于在实验室中制取纯的羟基乙酸。

羟基乙酸正丁酯 (见表 1) 是无色液体, 沸点 178~186℃ (常压), 82~97℃ (2.7kPa), 密度 1.015~1.023g/cm³, 折射率 n_D^{20} 1.4230~1.4246。溶于大部分有机溶剂。在水中溶解度 (20℃) 8%。而它本身能含有 25% 以上的水分。羟基乙酸正丁酯由氯乙酸钠和正丁醇在 125~160℃ 反应,再经真空精馏得到。主要作为清漆的添加剂,用作高湿条件下的防锈剂,醇酸树脂和油基油漆的添加剂等。

羟基乙酸的羟基与其他羧酸生成的酯在工业上也有一些应用。可以作为高沸点溶剂、增塑剂组分等。与无机酸能生成硫酸酯、磷酸酯、碳酸酯、硝酸酯、硼酸酯等。

7.2. 乳酸

乳酸 (lactic acid, 2-hydroxypropionic acid; 2-hydroxypropanoic acid) [50-21-5], 又名 2-羟基丙酸。结构式 $CH_3CHOHCOOH$, 分子式 $C_3H_6O_3$, 分子量 89.04。

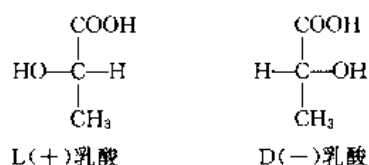
乳酸是一种天然的有机酸,存在于许多食物中。它是酸牛奶的主要成分,也是动物血液和肌肉组织中的组成部分。乳酸在人体的新陈代谢中起着重要作用,人体肌肉作用的能量来自于将糖原经过一系列的复杂反应转化为乳酸。已发现人的血液中含有大量的乳酸,它对肺炎、结核、心力衰竭等有防治作用。

1780 年 Scheele 首次从酸牛奶中得到乳酸,当时是作为褐色膏状的杂质被分离出来。在初期并没有得到承认,有人认为该物质不是一种单独的化合物,而是乙酸和动物体结合的混合物^[27~28]。1808 年, Berzelius 重复了 Scheele 的试验,断定乳酸是一种单独的化合物,并且分别从新鲜牛奶、牛肉、血液和一些其他动物液发现了乳酸。在随后一段不长的时间内,又有人不断地发现乳酸。1839 年 Fremy 以碳水化合物为原料,如乳糖、甘露糖、淀粉和糊精,经过发酵制造乳酸。乳酸的真正工业化生产始于 1881 年。

早期生产乳酸都采用发酵法。直到 1963 年,美国孟山都化学公司开始由乳腈生产。

7.2.1. 物理性质

乳酸分子中具有不对称碳原子,有两种光学活性的异构体,主体结构分别为:



一般得到的乳酸都是内消旋 (DL) 的。

纯的无水内消旋乳酸是白色结晶固体。沸点 125~140℃ (27kPa)^[30]。难于准确测定它的熔点,因为很难得到无水乳酸,大致的熔点范围是 18~33℃^[31,32]。外消旋乳酸的水溶液在 70~130Pa 通过精馏、结晶,能得到乳酸粗品。再经过反复精馏得到纯乳酸。在水溶液中,乳酸易生成内酯而难于得到乳酸的结晶。可以采用真空蒸馏,在低温下排除过量的水,然后从内酯中蒸出乳酸。在精馏过程中要仔细操作,以免生成乳酐乳酸。若溶液中含有乳酐乳酸,则不能使乳酸结晶出来。在乳酸中,若某一种旋光异构体是过量的,可以使用乙酸和异丙醚作溶剂,经过

使用 *Lactobacillus delbrueckii* 耐热乳酸菌, 这种菌在大约 50℃ 时仍有很好的活性。在发酵时, 要仔细控制温度、pH 值和反应深度。pH 值是非常重要的影响因素, 必须使用前面介绍的中和剂进行中和使 pH 值控制在 5.0~5.5 范围内。如果游离的乳酸量达到总乳酸量的 1~2%, 细菌就会死掉。若用碳酸钙为中和剂, 它能使乳酸转化为乳酸钙而防止 pH 值降低。在溶液中残留的 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等固体通过过滤分离掉。滤液用硫酸酸化处理使乳酸再生, 并使钙离子生成硫酸钙沉淀。得到的滤液中大约含有 10% 的粗乳酸, 浓缩至 50% 以上后进一步精制。

U. Kulozik 等人使用管式反应器进行了乳清发酵制乳酸的研究。该反应器具有停留时间分布集中、反应速度快、生产能力大、可以连续操作等优点。在该管式反应器中, 原料和产物的浓度梯度都是沿着轴向流动方向存在的。根据动力学研究, 产物乳酸对反应有抑制作用^[36]。这种管式反应器降低了反应产物对微生物活性的抑制作用, 提高了反应活性^[37]。

也有人研究了一种同时进行发酵和吸附的流化床反应器。一个生物反应器可以同时进行发酵和产物分离。使用圆桶形的流化床反应器和已固定了微生物的活性炭颗粒, 活性炭既作为微生物的附载体, 又起到了吸附剂的作用。生产时, 从反应器顶部加入含有较高浓度的吸附剂颗粒物料, 从床顶向下落下的过程中吸附产物, 然后从反应器底部排出。经过后处理, 收集产物乳酸, 载有微生物的活性炭返回使用^[38]。

使用超滤和电渗析技术可以提高乳酸收率和生产能力。含有 6.6% 葡萄糖、0.1% 酵母、0.1% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的原料在 pH 值为 6.0、50℃ 条件下用乳酸菌发酵, 得到的产物经超滤和电渗析, 使乳酸盐分解成乳酸, 由浓度差的渗透作用分离出乳酸。在该工艺中, 发酵反应器的单位体积生产能力是 60g/h, 葡萄糖转化成乳酸的收率是 95%^[39]。

采用萃取发酵也能有效地进行发酵和分离^[40]。

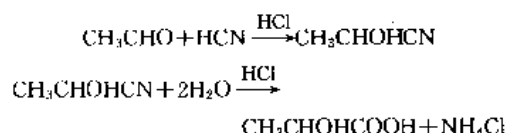
乳酸精制是一个比较复杂的过程, 首先将发酵得到的液体加热到 70℃, 以杀死细菌。然后用硫酸酸化至 pH 值为 1.8。通过过滤排除沉淀和微生物体。滤液用活性炭处理除去有机杂质, 再用铁氰化钠除去重金属, 澄清的乳酸液体再经过离子交换除去微量杂质, 最后浓缩成 80% 的浓溶液。使用过氧化氢等氧化剂处理可以进一步改进乳酸产品的气味和味道。这样得到的乳酸可以作为商品出售, 也可以用于一些食品工业, 如生产糖果和饼干等。若生产制药级的乳酸, 需要再进行提纯, 例如采用液-液萃取、水蒸气蒸馏等方法^[41~44]。

使用活性炭和离子交换树脂处理是提纯乳酸的一种有效办法。30% 的乳酸水溶液在 40℃ 用活性炭处理 3~6h, 再经过滤、洗涤, 得到无色的乳酸溶液^[45]。使用阳

离子交换树脂处理乳酸盐可以得到较纯的乳酸。经发酵得到的乳酸碱金属盐或碱土金属盐, 在排除乳酸菌后, 用阳离子交换树脂处理, 乳酸浓度可达到 90% 以上, 然后在 $\leq 130^\circ\text{C}$ 、真空条件下蒸馏, 得到较高纯度的乳酸^[46,47]。

(2) 合成法 从 20 世纪 60 年代以后, 工业生产上大量采用合成法生产乳酸, 已有几种不同的合成路线, 目前在合成法中占主要地位的是乳酸法。

1863 年, Wilcenus 最先发现了从乙醛和氢氰酸反应制取乳酸, 然后水解得到乳酸这一方法。

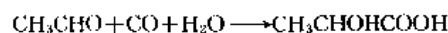


1963 年, 美国孟山都化学公司根据上述反应开发成功工业生产方法, 日本武藏和大赛路公司也采用类似的方法生产乳酸。

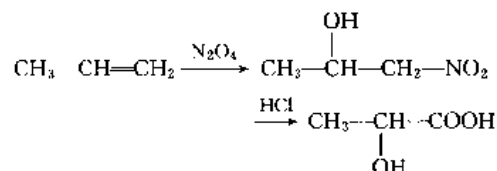
反应得到的粗乳酸与甲醇反应生成乳酸甲酯, 经蒸馏提纯后, 用强酸催化剂水解为半精制乳酸, 再经水蒸气蒸馏、活性炭处理和离子交换得到产品。

其他合成方法包括:

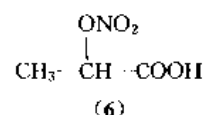
① 乙醛与一氧化碳和水在高温、高压下, 以碘化镍或硫酸为催化剂进行反应, 可以得到乳酸^[48]。



② 丙烯与液体四氧化二氮在 15~20℃ 反应生成 1-硝基-2-丙醇, 再用盐酸或硫酸水解生成乳酸^[49]。



这一反应的另一产物是含硝酸根的乳酸(6), 它经过皂化反应得到 75~85% 收率的乳酸^[50]。



丙烯用硝酸氧化也能得到乳酸, 同时副产草酸。该方法已经成熟, 但尚未实现工业化^[51]。

③ 丙酮酸直接加氢可以制得乳酸, 丙酮酸的转化率为 99%, 乳酸的选择性约 100%^[52]。

④ 丙酸氯化生成氯丙酸, 再经水解得到乳酸。

⑤ 乙酸烯丙酯经氢醛化、氧化和水解制得乳酸。

⑥ 糖类原料用氢氧化钠降解也能合成乳酸。

(3) 生产设备 乳酸对金属有腐蚀性,设备要用钛、锆、钽、铌、铬、钼等材质。发酵设备没必要用昂贵的防腐材质,因为发酵过程是在 pH 值为 5.0~5.5 下进行,可以使用橡胶衬里,甚至可以用木制发酵设备。但实际生产中一般用不锈钢发酵器。

7.2.4. 分析方法

乳酸分为工业级、食品级和药用级。药用级应符合《中华人民共和国药典》的标准。

乳酸稀溶液的定量分析采用以苯酚为指示剂,用氢氧化钠进行酸碱滴定。含有乳酸的浓乳酸溶液应预先水解成乳酸,方法是定量地加入过量氢氧化钠,煮沸几分钟后用盐酸反滴。

可用气相色谱和液相色谱分析乳酸,该方法能同时分析乳酸中的杂质含量。

使用酶催化法和检偏振器确定乳酸溶液中 L(+) 和 D(-) 异构体的含量。

7.2.5. 贮存和运输

乳酸可以使用玻璃、塑料或带有衬里的罐贮存,用严格密封的塑料容器运输。

7.2.6. 用途

乳酸主要用于食品和制药工业。合成的食品级乳酸用于制造硬脂酰-2-乳酸钙和硬脂酰-2-乳酸钠。乳酸钙用以补充人体中的钙质,有助于人体骨骼发育和起到固齿的作用。乳酸钠用于治疗一些酸中毒病症。乳酸也用作消毒防腐剂。

工业级乳酸在鞣革中用作酸化剂,在有机合成中用于生产乳酸甲酯、乙酯和丁酯等产品。

7.2.7. 衍生物

乳酸的衍生物主要有乳酸盐和乳酸酯。

(1) 乳酸盐 乳酸与许多金属、氨及有机碱都能生成盐。其制备方法一般是将乳酸盐的水溶液经浓缩、结晶得到。但有些乳酸盐极易溶于水,依靠结晶分离比较难于得到产品。如乳酸钠和乳酸钙就是如此。从水中可以结晶出来的乳酸盐,一般用沸腾的乳酸与相应金属的氢氧化物或碳酸盐反应制得。许多乳酸盐能由其他乳酸盐的复分解反应得到。如乳酸钙与硫酸铝反应得到乳酸铝。

乳酸钙 (calcium lactate) [814-80-2], 分子式 $(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分子量 308.29。是含有 5 个结晶水的白色结晶。在空气中能轻微风化。在 100~120℃ 失去结晶水。有结晶水的乳酸钙在水中的溶解度是: 在 0℃、15℃ 和 30℃ 分别为 3.1、5.4 和 7.9g/100g 水。随着温度升高,溶解度将大大增加,在热水中极易溶解。

乳酸钙是发酵法生产乳酸的一个中间产物。乳酸钙在食品工业中用作蛋类食品的填充剂和发泡剂。在制药工业中用作提供钙质的药物。

乳酸钠 (sodium lactate) [72-17-3], 结构式 $\text{CH}_3\text{CHOHCOONa}$, 分子式 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$, 分子量 112.06。无色或淡黄色的粘稠液体,极易吸水,易溶于乙醇和水,难于从水中得到结晶的固体。工业品一般是 50% 的溶液。食品级产品一般为 50% 和 60% 的水溶液。光学纯度的乳酸钠结晶要采用具有很高光学纯度和低丙交酯含量的乳酸经喷雾干燥才能得到。

乳酸钠有许多应用。如用于食品腌制行业作为防腐剂。在化妆品、纺织业中也有应用。乳酸钠的定性分析采用 0.1% 溴酚蓝作指示剂,用丙酮或含有 0.1mol/L HCl、90% 丙酮的二噁烷滴定。

乳酸的其他盐类也有一定的工业应用。乳酸铝 $(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_3\text{Al}$ 是颗粒状的固体,易溶于水,与乳酸锆 $(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_4\text{Zr}$, 都可用作止汗药剂。乳酸锑 $(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_3\text{Sb}$ 用于纺织品染色过程的助染剂。乳酸铜 $(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 易溶于水,用作电镀液。乳酸亚铁 $(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2\text{Fe} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 溶于水,用于治疗贫血症,作为强身药剂的组分和加在婴儿食物中的组分。乳酸钛 $(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_4\text{Ti}$, 用于玻璃涂层涂料,以防在机械处理时损坏玻璃。

(2) 乳酸酯 乳酸酯是乳酸的重要衍生物,主要有甲酯、乙酯和正丁酯。一般通过酯化反应得到。但也可以用乳酸盐为原料制得。乳酸酯用作清漆、硝化纤维、聚乙烯化合物的溶剂。

乳酸甲酯 (methyl lactate) [547-64-8], 结构式 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOCH}_3$, 无色液体,可以任意比例与水互溶。熔点 -66℃, 沸点 145℃ (101.3kPa)、42℃ (12kPa), 密度 1.0939g/cm³, 折射率 n_D^{20} 1.4139, 粘度 (20℃) 2.94mPa·s。与水共沸温度 99℃, 共沸组成: 酯含量 25%。乳酸甲酯与乙酸或乙酸酐发生乙酰基化反应生成 α -乙酰氧基丙酸。与氨也能发生氨解反应。从发酵啤酒中以乳酸甲酯的形式回收乳酸是一种提纯乳酸的实用方法。生产乳酸甲酯以聚乳酸为原料比用乳酸更合适。因为通过酯化和醇解生成乳酸酯,避免了从水中分离乳酸甲酯的困难。

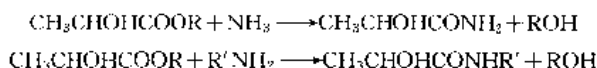
乳酸乙酯 (ethyl lactate) [97-64-3], 结构式 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOCH}_2\text{CH}_3$, 无色液体,熔点 -25℃, 沸点 154℃ (101.3kPa)、51℃ (9.3kPa), 密度 1.034g/cm³, 折射率 (n_D^{20}) 1.4132, 粘度 (20℃) 2.61mPa·s。可以任意比例溶于水、乙醇。乳酸乙酯通常是从发酵乳酸合成的,也可以从合成的乳糖用乙醇直接水解酯化得到。它用作漆类溶剂,在制药工业中压制药片时用作润滑剂。

乳酸正丁酯 (n-butyl lactate), 结构式 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 无色液体,熔点

-43℃, 沸点 187℃ (101.3kPa)、58℃ (2.0kPa), 密度 1.0324g/cm³, 折射率 n_D^{20} 1.4125。在水中的溶解度是 4.36% (20℃)。乳酸正丁酯通常由乳酸甲酯与正丁醇经酯交换制得。乳酸正丁酯是喷漆中使用的高沸点溶剂。

丙交酯是乳酸的环状二聚酯。它在水中的溶解度较低。水解速度慢。可以用作水溶液的温和酸化剂。在无水体中, 丙交酯呈中性, 具有较低的反应活性。但能与无水体中的碱性物质反应。所以它可以用在一些特殊的场合, 如无水反应系统或贮存过程中能生成少量的碱性物质, 而这些碱性物质又必须立即中和掉等过程。

(3) 乳酰胺 乳酰胺可以由乳酸酯与氨或胺反应制得。



通常以乳酸甲酯为原料进行氨解。乳酸甲酯是氨解反应活性最强的乳酸酯, 氨解速度快。氨和伯胺在室温下反应就能得到定量的收率, 而仲胺除少数几种以外, 一般不能进行这一反应。通常用乳酸铵盐与高沸点溶剂共沸脱水制取乳酸的仲胺衍生物。

7.2.8. 毒性

自然界中存在的乳酸是无毒的, 广泛用于食品工业作为酸化剂。除了大量的口服食用, 一般不会引起中毒。LD₅₀ 为 3730mg/kg (大白鼠)。可是由于它具有酸性, 当与眼睛和受伤的皮肤接触时会有不适的感觉, 会刺激眼睛。与眼睛接触后应立即用水清洗。

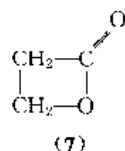
7.3. β-羟基丙酸及 β-丙内酯

β-羟基丙酸 (β-hydroxypropionic acid, hydroxyacrylic acid, 3-hydroxypropanoic acid) [503-66-2]。结构式 HOCH₂-CH₂-COOH, 分子式 C₃H₅O₃, 分子量 90.08。是糖状物, 没有固定熔点, 加热时分解。密度 1.0474g/cm³, 折射率 n_D^{20} 1.4489。β-羟基丙酸在 25℃ 时的离解常数是 3.11×10⁻³。加热时生成酸性糖浆。

β-羟基丙酸在工业上主要采用 β-丙内酯水解制备。也可以由丙烯酸水解或用氯化钠处理 2-氯丙醇, 然后水解制得。1,3-丙二醇在含有 0.1~3.0% Pd 的催化剂作用下, 用氧或含氧气体氧化, 经离子交换处理也能制得 β-羟基丙酸^[31]。

β-羟基丙酸的毒性数据 LD₅₀ (鼠) 为 50mg/kg。

β-丙内酯 (β-proiolactone) (7), 分子量 72.06。是 β-羟基丙酸的主要衍生物。熔点 -33.4℃, 沸点 51℃ (1.4kPa), 在 162℃ 分解, 密度 1.146g/cm³, 折射率 n_D^{20} 1.4135, 标准生成热 -330.0 kJ/mol。标准燃烧热 -1422.0 kJ/mol。



β-丙内酯通过等摩尔乙烯酮和甲醛反应制得。反应温度不超过 20℃, 用氯化铝和氯化锌作为催化剂, 收率为 90%。

从前, β-丙内酯用于生产丙烯酸和丙烯酸酯。现在被用作有机合成的中间体, 如用氨处理得到 β-氨基丙酸。β-丙内酯也用作消毒剂。

β-丙内酯被认为具有强致癌性。对皮肤和眼睛有强烈的刺激性。毒性: LD₅₀ (田鼠) 为 345mg/kg, LC₅₀ (大白鼠, 吸入) 为 25ppm (6h)。

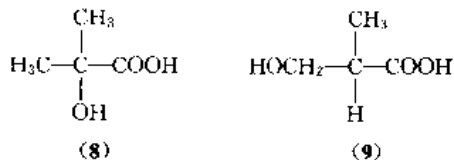
7.4. 羟基丁酸和羟基异丁酸

羟基丁酸 (hydroxybutyric acid) 分为羟基正丁酸和羟基异丁酸。

羟基正丁酸有 2-羟基丁酸、3-羟基丁酸 [300-85-6]、4-羟基丁酸 [591-81-1] 三种异构体。

在这三种异构体中, 2-羟基丁酸和 3-羟基丁酸具有旋光性。分别为 (d, l)-2-羟基丁酸和 (d, l)-3-羟基丁酸。

羟基异丁酸有 2-羟基异丁酸 (8)、3-羟基异丁酸 (9) 两种异构体。



7.4.1. 物理性质

羟基丁酸的分子式为 C₄H₈O₃, 分子量 104.10。

羟基丁酸的一般物理性质见表 6。

羟基正丁酸的外消旋混合物可以通过相应的马钱子碱盐和番本碱盐分离出具有光学旋光性的对映体。

羟基正丁酸的三种异构体都溶于水、乙醇、乙醚和一些普通有机溶剂。在干馏时容易分解。

(d, l)-3-羟基丁酸 (外消旋) 是单斜晶系的晶体或是具有吸湿性的浆状物, 能随蒸汽挥发。

4-羟基丁酸是具有吸湿性的无色针状结晶。

2-羟基异丁酸是具有吸湿性的无色棱晶。

3-羟基异丁酸是无色或淡黄色液体。

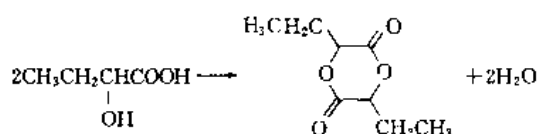
7.4.2. 化学性质

两个分子的 2-羟基丁酸发生自酯化反应生成交酯, 在一般情况下, 2-羟基丁酸很容易生成环状交酯。很难以

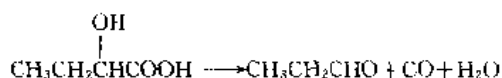
表6 羟基丁酸的物理性质

化 合 物	熔点, C	沸点, C	密度, g/cm ³	折射率 n_D^{20}	离解常数 $K(25^{\circ}\text{C})$
(<i>d,l</i>)-2-羟基丁酸	43~44	138(在 1.9kPa) 260(分解)	1.125		7.5×10^{-4}
(<i>d,l</i>)-3-羟基丁酸	48~50 或糖浆状	94~96(在 0.01kPa) 130(在 1.5~1.9kPa)		1.4424	4.07×10^{-5}
4-羟基丁酸	约 17	178~180(分解)			1.93×10^{-5}
2-羟基异丁酸	79	212 114(在 1.6kPa) 84(在 0.2kPa)			1.06×10^{-4}

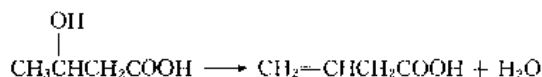
游离态存在, 它的钠盐是比较稳定的。



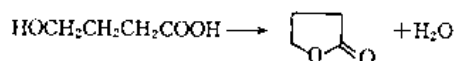
2-羟基丁酸与稀硫酸加热处理脱羧基生成丙醛、一氧化碳和水。



3-羟基丁酸失水生成相应的 β , γ -丁烯酸。

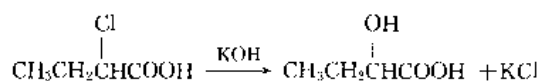


4-羟基丁酸很容易生成 γ -丁内酯, 即使在低温下也很难得到游离态的酸。



7.4.3. 制备方法

(1) 2-羟基丁酸 由丁醛与次氯酸钠溶液反应, 或 2-溴丁酸与甲酰胺在 150℃ 加热, 然后再经水解, 生成 2-羟基丁酸。2-卤代丁酸在碱性条件下水解也能得到 2-羟基丁酸。



1, 2-丁二醇在含有酵母、盐等杂质中, 在 30℃ 用红球菌发酵 9h, 得到 2-羟基丁酸, 产物中异构体 *d/l* 为

3/7。该方法生产成本较低^[54]。

2-羟基丁酸酯水解也能得到 2-羟基丁酸。33% 的 2-羟基丁酸甲酯水溶液, 使用一种强酸性离子交换树脂 Amberlite XH-105, 在 95℃ 处理 4h, 排除甲醇, 转化率达到 99%, 选择性为 99.9%。若使用硫酸催化剂, 转化率为 94%, 选择性是 68%^[55]。

(2) 3-羟基丁酸 β -丁内酯水解生成 3-羟基丁酸。乙烯酮与乙醛在三氯化硼或锌盐存在下发生加成反应能得到 3-羟基丁酸。乙酰乙酸在碱性溶液中用钠汞齐还原, 或乙酰乙酸乙酯经钠汞齐还原, 再经水解, 都能得到 3-羟基丁酸。巴豆腈水解也可以制得 3-羟基丁酸。3-羟基丁酸的低聚物在 70℃、pH 值 10.5 的条件下, 用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水解得到 87% 收率的 3-羟基丁酸^[56]。也可以由生化法制得 3-羟基丁酸^[57]。

(3) 4-羟基丁酸 γ -丁内酯碱性水解得到 4-羟基丁酸的盐, 再经酸化得到 4-羟基丁酸。由顺酐或琥珀酸酐在钨催化剂存在下加氢是生产 4-羟基丁酸的一种方法。顺酐在乙酸乙酯中, 用 5% 的 Pd/C 催化剂, 在 75℃ 和 7.5MPa 条件下加氢 1h, 得到 90% 的 4-羟基丁酸^[58]。

(4) 2-羟基异丁酸 早期美国曾采用异丁烯经 N_2O_2 氧化, 再经水解制得 2-羟基异丁酸。丙酮氰醇酸性水解也可以得到 2-羟基异丁酸。在 80~90℃, 丙酮氰醇用 36% 的盐酸水溶液处理 2h, 然后用异丙醚萃取, 得到 97% 的 2-羟基异丁酸^[59]。异丁酸用高锰酸钾氧化也能得到 2-羟基异丁酸。2-羟基异丁腈经发酵水解得到 2-羟基异丁酸^[60~62]。

7.4.4. 用途

几种羟基丁酸在工业生产中应用范围不大, 使用量也比较小。曾有限地用作增塑剂。羟基丁酸的内酯有时用作有机合成原料或中间体。

具有旋光性的 3-羟基丁酸是一种重要的制药原料。可生物降解的聚-(R) (-)- β -羟基丁酸 (简称 PHB) 用作注射用抗菌素。

4-羟基丁酸用作麻醉剂和止痛药, 它具有稳定血压

表 7 糖醛酸衍生物的熔点

糖 醛 酸	CAS 登录号	酰胺的熔点 ℃	酯的熔点 ℃	内酯的熔点 ℃
三羧基丁酸	[13752-84-6]	D(-), 91~92 L(-), 91~92	DL(-), 62~64(丁酯)	DL(-)γ, 52.5~53 D(-)γ, 104~105
苏糖酸	[3909-12-4]	DL(-), 116 L(-), 105.5~107		D(-)γ, 75~77 L(-)γ, 65~68
L(-)阿拉伯糖酸	[608-53-7]	L(-), 136		DL(-)γ, 115~116 D(-)γ, 98~99
D(-)来苏糖酸	[529-92-1]			L(-)γ, 98~100 D(-)γ, 110
木质酸	[526-91-0]	D(-), 81~82	134.5(四乙酸酯)	D(-)γ, 99~103
半乳糖酸	[576-36-3]	D(-), 172~172.5		DL(-)γ, 122~125 D(-)γ, 170
D(-)葡萄糖酸	[526-95-4]	D(-), 143~144	D(-), 62~63(乙酯)	D(-)γ, 134~136 L(-)γ, 134~135
甘露糖酸	[20248-27-5]	D(-), 176 L(-), 171~172	D(-), 164(乙酯)	DL(-)γ, 155 D(-)γ, 151 D(-)δ, 235 L(-)γ, 150.5~151 L(-)δ, 96.7

进行生产。在非常温和的条件下可用硝酸作氧化剂,在弱酸性的缓冲溶液中(pH=5~6),用溴作为氧化剂能得到较好的结果。产品一般是以它的盐结晶出来。可以从母液中直接结晶,也可以从乙醇中析出得到。在工业上,不是直接使用溴,而是通过用氯化钙为催化剂进行电解氧化。

葡萄糖酸的可溶性盐被用作阳离子多价螯合剂,能进行螯合的金属离子有铁、铋、钙等。葡萄糖酸和它的盐在人体中不能被新陈代谢,而随尿排出。若口服糖醛酸或盐,只有少量的能被人体吸收,使用适当的剂量,葡萄糖酸及其盐能降低尿的酸性。

7.7. 羟基苯甲酸

羟基苯甲酸(hydroxybenzoic acid),又叫酚酸,分子式 $C_7H_6O_3$,分子量 138.12。因羟基位置不同,有三种同分异构体。

邻羟基苯甲酸[69-72-7](2-hydroxybenzoic acid; salicylic acid, *o*-hydroxybenzoic acid),又叫水杨酸,2-羟基苯甲酸。

间羟基苯甲酸[99-06-7](*m*-hydroxybenzoic acid, 3-hydroxybenzoic acid),又名 3-羟基苯甲酸。

对羟基苯甲酸[99-96-9](*p*-hydroxybenzoic acid, 4-hydroxybenzoic acid),又叫 4-羟基苯甲酸。

在这三种羟基苯甲酸异构体中,水杨酸是最重要的。主要用于医药,如生产阿斯匹林、水杨酰胺、水杨酸甲酯

等药品。间羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸用于生产防腐剂、杀菌剂等。

7.7.1. 物理性质

邻羟基苯甲酸是白色针状结晶或单斜棱形晶体,味感先甜而后变辛辣,在空气中稳定,遇阳光逐渐变色。间羟基苯甲酸从水中结晶出来的是白色针状固体,从醇中结晶出来的是正交棱晶。对羟基苯甲酸是白色结晶的固体颗粒,属于单斜棱晶。羟基苯甲酸的物理性质见表 8。羟基苯甲酸在水中的溶解度见表 9,在非水溶剂中的溶解度见表 10。

表 8 羟基苯甲酸的物理性质^[1,8]

项 目	邻羟基 苯甲酸	间羟基 苯甲酸	对羟基 苯甲酸
熔点,℃	159	203	216.3
沸点,℃	211(升华)		
相对密度	1.443(d_{20}^{20})	1.473(d_{25}^{25})	1.497(d_{20}^{20})
酸溶解常数 K_1	1.05×10^{-3} (25℃)	8.71×10^{-5} (19℃)	3.3×10^{-5} (19℃)
K_2		1.18×10^{-10} (19℃)	4.8×10^{-10} (19℃)
燃烧热, MJ/mol	3.026	3.038	3.035
升华热, kJ/mol	95.14		116.1

表 9 羟基苯甲酸在水中的溶解度, % (重量)

温度, °C	邻羟基苯甲酸	间羟基苯甲酸	对羟基苯甲酸
0	0.12	0.35	0.25
10	0.14	0.55	0.50
20	0.20	0.85	0.81
30	0.30	1.35	0.81
40	0.42	2.0	1.23
50	0.64	3.0	2.3
60	0.90	4.3	4.2
70	1.37	7.0	7.0
80	2.21	11.0	12.0

表 10 羟基苯甲酸在非水溶剂中的溶解度, % (重量)

溶 剂	温度 °C	邻羟基苯甲酸	间羟基苯甲酸	对羟基苯甲酸
丙酮	23	396	327	285
苯	25	0.775	0.010	0.0035
正丁醇	28.8(38°C)	20.7(36.5°C)	19.5(32.5°C)	
99%乙醇	40.6(41°C)	39.6(65°C)	38.75(67°C)	
正庚烷	2.09(92.2°C)	2.0(197°C)	1.5(197°C)	
甲醇	15	39.87	40.38	36.22
四氯化碳	25	0.262		
无水乙醇	21	34.87		
正丙醇	21	27.36		

7.7.2 化学性质

羟基苯甲酸具有羟基和羧基两个基团, 能进行酚和羧酸的各种特有反应。由于苯环的存在, 也可以进行苯环上的亲电取代反应。

(1) 热稳定性 间羟基苯甲酸热稳定性好, 当加热到 300°C 时, 只变成棕色而不脱去羧基。对羟基苯甲酸热稳定性差, 当加热到熔点以上时, 几乎全部分解为苯酚和二氧化碳。

(2) 还原反应 间羟基苯甲酸在不同的反应条件和催化剂下被还原生成不同的产物。在碱性溶液中, 用铂黑或氧化铂催化还原生成 3-羟基环己酸。在热水溶液中用氧化铂或胶态铂催化还原生成环己酸。用铜汞齐还原得到间羟基苯甲醛。用 Rancy-Ni 还原生成环己醇。

(3) 成盐 羟基苯甲酸与 1mol 碱反应生成羧酸盐, 再继续与碱反应能得到酚盐。

(4) 酯化反应 羟基苯甲酸上的羟基可以与其他羧酸、酸酐、酰卤进行酯化反应, 羧基与其他的醇在酸性催化剂作用下也生成酯。

(5) 苯环上的亲电取代、羟基苯甲酸的苯环可以发

生硝化、磺化、卤化、烷基化等亲电取代反应。

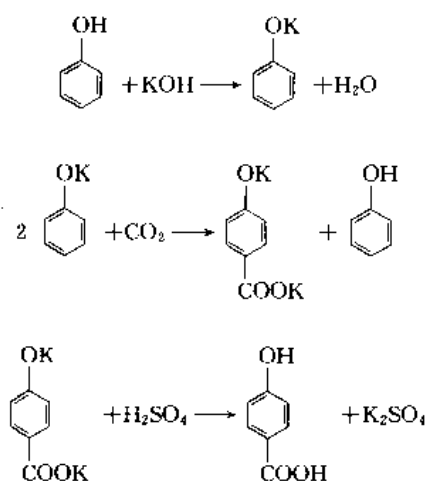
(6) 对羟基苯甲酸与三氯化铁生成黄色沉淀。

7.7.3 生产方法

(1) 间羟基苯甲酸的生产方法 间羟基苯甲酸最初是由间氨基苯甲酸与亚硝酸作用得到。而后来采用的生产方法是苯甲酸与发烟硫酸磺化得到 3-磺基苯甲酸, 然后在 210~220°C 用氢氧化钠处理得到熔融的钠盐, 再经酸化得到间羟基苯甲酸粗品, 粗品在活性炭存在下用水重结晶提纯得到产品。

(2) 对羟基苯甲酸的生产方法 对羟基苯甲酸的生产方法较多, 主要的工艺路线有以下几种。

① 以苯酚为原料, 苯酚制成钾盐, 脱水成无水苯酚钾, 苯酚钾与二氧化碳反应再经酸化得到对羟基苯甲酸。反应式为:



经典的方法是 Kolbe-Schmitt 羧化法, 用干燥的苯酚钾在 2.02MPa (20atm), 180~250°C 与干燥的二氧化碳共热, 得到对羟基苯甲酸的钾盐, 再经酸化得到对羟基苯甲酸。

为了适应连续生产, 对上述方法进行了改进, 典型的工艺流程见图 3。

在苯酚钾溶液罐中将配制为 90% 的苯酚钾水溶液保持在 170°C, 其中加入为苯酚钾 4 倍的柴油 (沸点为 200~310°C) 使其分散。经混合器混合后用泵送至反应器, 反应温度 230°C, 压力保持在约 0.5MPa, 与二氧化碳反应 10min, 反应后的物料经冷却, 于溶解槽中用水调节至 70°C, 使对羟基苯甲酸完全溶于水, 进入水层。在分离器中分离水层和油层。水层在离心萃取机内与甲苯接触以除去残余的柴油, 生成水层和甲苯层两相, 甲苯层经处理回收, 水层经酸析得到产品^[64~66]。

由煤焦油中萃取出的焦油酸与二氧化碳反应能得到对羟基苯甲酸。首先用 KOH 水溶液从焦油酸中萃取焦油酸, 加入苯酚和煤油, 或轻油、重油等液体烃, 通过与加入的烃共沸分离出水, 再将得到的淤浆与二氧

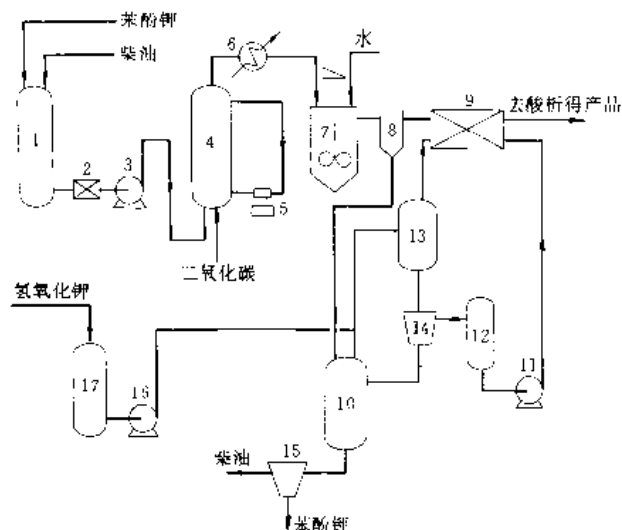
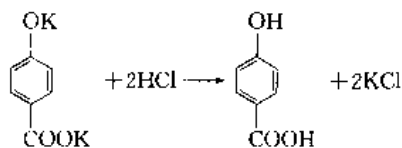
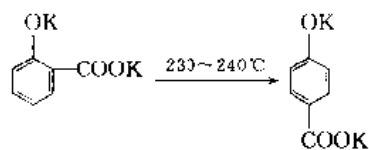
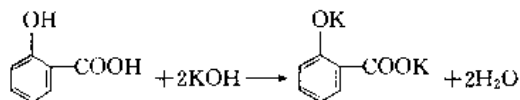


图 3 对羟基苯甲酸生产工艺流程

- 1—苯酚钾溶液槽；2—混合器；3—泵；4—反应器；
5—二氧化碳循环系统；6—换热器；7—溶解槽；
8—分离器；9—离心萃取机；10—柴油贮罐；
11—甲苯泵；12—甲苯罐；13—甲苯萃取液罐；
14—分离器；15—分离器；16—泵；17—50% KOH 罐

化碳反应，反应后的产物经分离、干燥得到对羟基苯甲酸。这一工艺比较简单，可进行连续生产^[67]。

② 水杨酸与碱反应生成钾盐，然后在高温下发生转位生成对位的钾盐，再用盐酸酸化，得到对羟基苯甲酸^[68]。



③ 对硝基甲苯用铬酸钠或空气氧化生成对硝基苯甲酸，再用亚硝酸钠重氮化得到对羟基苯甲酸。

其他生产方法有甲酚氧化、对甲基异丙苯氧化、对氯苯甲酸水解等。

7.7.4. 分析方法

羟基苯甲酸可以采用酸碱滴定，羟基采用电位滴定

等方法进行分析。

7.7.5. 用途

间羟基苯甲酸作为中间体用于生产杀菌剂、防腐剂、医药、增塑剂等行业。在制药工业中，间羟基苯甲酸的托品酯在眼科中用作扩散瞳孔的药剂。它的钠盐可以促进胆汁释放，用作医药的利胆剂。间羟基苯甲酸的酯和盐在食品中用作杀菌剂和防腐剂。它的醚和酯用作乙烯基树脂、纤维素树脂的增塑剂。间羟基苯甲酸与甲醛缩合能生产离子交换树脂。

对羟基苯甲酸用作染料、制药和塑料的中间体。与氯乙醇反应制造环氧树脂。用于乙烯-丙二烯共聚物的改性。也用于生产醚酯共聚物纤维作为轮胎帘子布。它广泛用作食品和化妆品的防腐剂。对羟基苯甲酸酯类在防腐、杀菌等方面有较好的效果，在后面的衍生物中将介绍。

7.7.6. 衍生物

对羟基苯甲酸的主要衍生物是它们的酯类，其中主要有以下几种。

对羟基苯甲酸甲酯 [99-76-3] (methyl *p*-hydroxybenzoate)，对羟基苯甲酸乙酯 [120-47-8] (ethyl *p*-hydroxybenzoate)，对羟基苯甲酸正丙酯 [94-13-3] (*n*-propyl *p*-hydroxybenzoate)，对羟基苯甲酸正丁酯 [94-26-8] (*n*-butyl *p*-hydroxybenzoate)，对羟基苯甲酸苄酯 [94-18-8] (benzyl *p*-hydroxybenzoate)。这些酯类都是白色结晶粉末，无臭或有轻微的特有的香味。味微苦，灼麻。它们的物理性质见表 11。

对羟基苯甲酸酯采用对羟基苯甲酸与相应的醇进行

表 11 主要对羟基苯甲酸酯的物理性质

项 目	对羟基 苯甲酸 甲酯	对羟基 苯甲酸 乙酯	对羟基 苯甲酸 正丙酯	对羟基 苯甲酸 正丁酯	对羟基 苯甲酸 苄酯
熔点, °C	125~128	116~119	95~98	68~72	108~113
最低含量, %	99	99	99	99	99
溶解度 (25°C) g/100g 溶剂					
水	0.25	0.17	0.05	0.02	0.006
水 (80°C)	2.00	0.86	0.30	0.15	0.09
甲醇	59	115	124	220	79
乙醇	52	70	95	210	72
丙二醇	22	25	26	110	13
花生油	0.5	1.0	1.4	5.0	0.5
丙酮	64	84	105	24	102
苯	0.7	1.65	3	40	2.6
乙醚	23	43	50	150	42
四氯化碳	0.1	0.9	0.8	1	0.08

酯化反应得到。常用的催化剂是硫酸,也有采用酸性阳离子交换树脂作催化剂。

对羟基苯甲酸酯主要用作抑菌剂和防腐剂,其抑制细菌和霉菌的能力比苯酚强。以苯酚抑制细菌能力为 1 计,几种对羟基苯甲酸酯的抑菌能力见表 12。

表 12 对羟基苯甲酸酯对霉菌和细菌的抑制能力

化 合 物	抑制霉菌能力	抑制细菌能力
苯酚	1	1
对羟基苯甲酸甲酯	3.7	3.8
对羟基苯甲酸乙酯	8.5	3.0
对羟基苯甲酸正丙酯	25.0	17.0
对羟基苯甲酸丁酯	4.0	32.0
对羟基苯甲酸苄酯	69.0	109.0

对羟基苯甲酸酯在食品工业中用作防腐剂和添加剂。在医药方面用作水剂、注射剂、软膏、丸剂、片剂、灌肠剂、浸剂、煎剂等防腐剂,也用于绷带、手术缝合线的杀菌防腐处理及手术器具的洗净消毒。在工业上用于油脂、脂肪类、淀粉糊、橡胶溶剂等的防腐,也用作化妆品的防腐剂。对羟基苯甲酸苄酯可以用作热敏记录材料的显色剂。

7.7.7. 毒 性

间羟基苯甲酸属于低毒物, LD_{50} 为 3700mg/kg (老鼠, 经口)。

对羟基苯甲酸及其酯类也属于低毒化合物。有人用对羟基苯甲酸及其甲酯、乙酯、丙酯和丁酯对大鼠进行喂养试验,每天按 0.9~1.2g/kg (体重) 的剂量用药,96 周后未出现中毒症状。同样每天按 10g/kg (体重) 剂量喂饲狗,用药一年也未出现中毒症状。这些试验均未发现血象异常及内脏病理变化。对人体皮肤进行涂抹试验,当浓度低于 5% 时,所有的酯都没有刺激作用,反复涂抹也无异常。对羟基苯甲酸及其酯的 LD_{50} 见表 13。

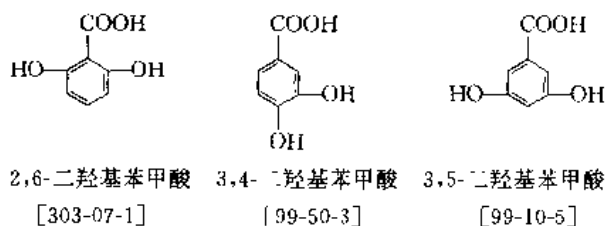
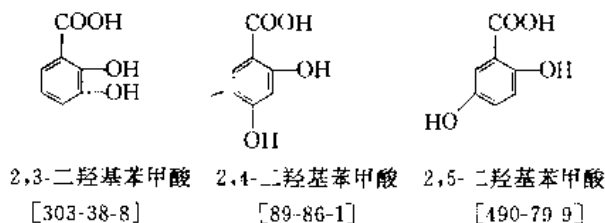
表 13 对羟基苯甲酸及其酯的毒性

化 合 物	试验动物	给药方式	LD_{50} mg/kg
对羟基苯甲酸	大鼠	经口	2700
对羟基苯甲酸	家兔	经口	2000
对羟基苯甲酸	狗	经口	2000
对羟基苯甲酸甲酯	小鼠	经口	7800
对羟基苯甲酸乙酯	小鼠	经口	5000
对羟基苯甲酸正丙酯	小鼠	经口	8000
对羟基苯甲酸丁酯	小鼠	经口	17000

7.8. 多羟基苯甲酸

多羟基苯甲酸主要指二羟基苯甲酸和三羟基苯甲酸。它们在自然界中以酯、醚、分子间酯、环醚-酯的形式存在。

二羟基苯甲酸 (dihydroxybenzoic acid), 分子式 $C_7H_6O_4$, 分子量 154.1。有六种异构体, 结构式为:



三羟基苯甲酸 (trihydroxybenzoic acid), 有多种异构体, 具有工业应用意义的主要是 3,4,5-三羟基苯甲酸 [145-91-7]。分子式 $C_7H_6O_6$, 分子量 170.12。

2,3-二羟基苯甲酸, 熔点 206℃, 在这一温度下分解成邻苯二酚和二氧化碳。其生产方法是在碳酸铵水溶液中加热邻苯二酚, 然后从水溶液中结晶分离得到。由水杨酸经电化学多羟基化法也能得到 2,3-二羟基苯甲酸^[69]。2,3-二羟基苯甲酸在制药中用作铁络合剂。

2,4-二羟基苯甲酸, 白色结晶, 熔点 226℃ (分解)。微溶于水。离解常数 K_1 为 6.05×10^{-4} (30℃)。由间苯二酚与碳酸钾溶液在 100℃ 和 0.45MPa、并有二氧化碳存在下制得^[70]。在这个反应过程中, 同时生成副产物 2,6-二羟基苯甲酸。两种异构体可通过重结晶分离。2,4-二羟基苯甲酸在吡啶中用碘氧化可以得到纯的 2,4-二羟基苯甲酸。2,4-二羟基苯甲酸用作染料、医药的中间体, 作为照相材料和化妆品的添加剂。

2,5-二羟基苯甲酸, 熔点 205℃, 溶于水和乙醇, 不溶于苯和氯仿。在沸水中是稳定的, 与三氯化铁生成深蓝色产物。分解时生成对苯醌和二氧化碳。2,5-二羟基苯甲酸由对苯二酚与碳酸氢钾溶液在 130℃, 并在硫酸铁存在下发生氧化作用得到。2,5-二羟基苯甲酸用作抗风湿药, 以及作为热敏纸的显色剂。 LD_{50} 为 800mg/kg (老鼠, 经口)。

3,4-二羟基苯甲酸, 熔点 203℃ (分解), 分解生成邻苯二酚和二氧化碳。由邻苯二酚在碳酸铵水溶液中加热至 140℃ 制得, 从水溶液中结晶得到的是一水合物。它

的比较重要衍生物是 4-羟基-3-甲氧基苯甲酸。

3,5-二羟基苯甲酸, 熔点 237°C (分解)。由 3,5-二碘基苯甲酸经碱熔得到。LD₅₀ 为 2000mg/kg (田鼠)。

3,4,5-三羟基苯甲酸 (3,4,5-trihydroxybenzoic acid, gallic acid) 又叫没食子酸、鞣酸。为白色或淡黄色结晶粉末。从水中结晶得到的是一水合物。相对密度 (d_{25}) 1.694, 离解常数 K_1 为 4.63×10^{-3} (30°C), K_2 为 1.41×10^{-8} (30°C)。溶于温水、乙醇、乙醚、丙酮, 不溶于苯和氯仿。3,4,5-三羟基苯甲酸的一水合物的熔点为 258~263°C (分解), 在这个温度分解为连苯三酐和二氧化碳。

3,4,5-三羟基苯甲酸由没食子萃取富鞣酸的水溶液, 然后经酸性或碱性水解制得。也可以通过使用鞣酸酶或其他适宜的霉菌经发酵分解鞣酸制得。

3,4,5-三羟基苯甲酸用于生产染料和医药。

3,4,5-三羟基苯甲酸的 LD₅₀ 为 320mg/kg (田鼠) 及 LD₅₀ 为 5000mg/kg (兔, 经口)。

参考文献

- [1] "Ullmann", 5th ed., vol. A13, pp. 507~526, 1989.
- [2] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第二卷,514~530页,化学工业出版社,北京,1989年。
- [3] US 2811545(1956).
- [4] Niemela, K., Sjoström, E., *Carbohydr. Res.*, **144** (1), 87~92(1985).
- [5] Niemela, K., Sjoström, E., *Holzforchung.*, **40**(1), 9~14(1986).
- [6] DE 2904754(1980).
- [7] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 10, p. 632, 1966.
- [8] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 13, pp. 80~121, 1978.
- [9] US 3004853(1961).
- [10] DE 2812682(1979).
- [11] DE 2810975(1979).
- [12] 邓志中, 化学试剂, **10**(2), 117(1988).
- [13] US 2152852(1939).
- [14] US 2443482(1948).
- [15] WO 9205138(1992), Robert, D. (PCT Int.).
- [16] US 3859349(1975).
- [17] US 3911003(1975).
- [18] US 3867440(1975).
- [19] JP 86277649(1986).
- [20] JP 87281842(1987).
- [21] Kao, L. C., Sen, A. S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (18), 1242~1243(1991).
- [22] Krochta, J. M., Tillin, S. J., Hudson, J., *Appl. Biochem. Biotechnol.*, (17), 23~32(1988).
- [23] US 155442(1988).
- [24] US 3808143(1974).
- [25] US 3537926(1970).
- [26] 李绍白, 李宁, 王富江, 崔育新, 化学试剂, **10**(3), 129(1988).
- [27] Thenard, *Ann. Chim.*, **59**, 262~283(1806).
- [28] Fourcroy, Vauquelin, *Mem. Inst. Sci. Letters Arts. Sci. Mathem. Phys.*, **6**, 332~368(1806).
- [29] Bouillon-Lagrange, *Ann. Chim. (Paris)*, **50**, 272~296(1804).
- [30] Vorlander, D., Walter, R., *Z. Phys. Chem.*, **118**, 1~30(1925).
- [31] Krafft, F., Djes, W. A., *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **28**, 2589~2597(1895).
- [32] Lockwood, L. B., Yoder, D. E., Zienty, H., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **119**, 854(1965).
- [33] "Ullmann", 5th ed., vol. A15, pp. 97~105, 1989.
- [34] JP 92141092(1992).
- [35] Lund, B., Norddahl, B., Ahring, B., *Biotechnol Lett.* **14** (9), 851~856(1992).
- [36] Ohara, H., Hiyama, K., Yoshida, T., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **36**(6), 773~776(1992).
- [37] Kulozik, U., Hammelehle, B., Pfeifer, J., Kessler, H. G., *J. Biotechnol.*, **22**(1~2), 107~116(1992).
- [38] Davison, B. H., Scott, C. D., *Biotechnol. Bioeng.*, **39**(3), 365~368(1992).
- [39] EP 346983(1989).
- [40] Yabannavar, V. M., Wang, D. I. C., *Biotechnol. Bioeng.*, **37**(11), 1095~1100(1991).
- [41] US 4275234(1981).
- [42] EP 49429(1981).
- [43] Kertes, A. S., King, C. J., *Biotechnol. Bioeng.*, **28**, 264~282(1986).
- [44] Chaudhuri, J., Pyle, D. L., "Separations for Biotechnology", pp. 241~259 Harwood, London, 1987.
- [45] JP 88264548(1988).
- [46] JP 8991788(1989).
- [47] 王子镇, 离子交换与吸附, **7**(4), 266~271(1991).
- [48] US 2265945(1942).
- [49] Ustavscikov, B. F. et al., *Pet. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **6**(1), 20~29(1967).
- [50] FR 92116(1968).
- [51] FR 1465640(1967).
- [52] Nakada, N., Okura, I., Hasumi, F., *J. Mol. Catal.*, **75** (1), L23~L25(1992).
- [53] DE 4107987(1992).
- [54] JP 90257874(1990).
- [55] EP 448797(1991).
- [56] FR 2605314(1988).
- [57] JP 91143397(1991).
- [58] JP 88174947(1988).
- [59] JP 92193845(1992).
- [60] JP 9240897(1992).
- [61] JP 88222696(1988).

- [62] EP 487853(1992).
[63] EP 383248(1990).
[64] JP 92226938(1992).
[65] JP 92149150(1992).
[66] JP 92224546(1992).
[67] JP 9309154(1993).
[68] 朱卫匡,化学试剂,14(1),59(1992).
[69] Oturan,M. A. ,Pinson,J. ,Deprez,D. , Terlain,B. ,*New J. Chem.* ,16(6),705~710(1992).
[70] DE 3832076(1990).

qiaokeli he keke

巧克力和可可 Chocolate and Cocoa

萧安民 上海大学(嘉定校区)生物工程系

1. 可可	37	1.7.3. 组成和性质	40
1.1. 起源和产地	37	1.8. 可可粉	41
1.2. 种植和品种	38	1.8.1. 品种和用途	41
1.2.1. 种植	38	1.8.2. 制备	41
1.2.2. 品种	38	1.8.3. 可可壳的利用	41
1.3. 发酵和干燥	38	2. 巧克力	41
1.3.1. 发酵	38	2.1. 品种	41
1.3.2. 干燥	39	2.1.1. 纯巧克力	41
1.4. 国际标准	39	2.1.2. 牛乳巧克力	41
1.5. 化学组成	39	2.2. 加工	42
1.5.1. 蛋白质和酶	39	2.2.1. 混合	42
1.5.2. 可可碱和咖啡碱	39	2.2.2. 精炼	42
1.5.3. 脂质	39	2.2.3. 圆熟化	42
1.5.4. 碳水化合物	39	2.2.4. 标准化	42
1.5.5. 多酚类物质	39	2.2.5. 调温	42
1.5.6. 有机酸	40	2.2.6. 成型	42
1.5.7. 挥发物和香味物质	40	2.2.7. 包装和储藏	42
1.6. 加工	40	3. 可可和巧克力制品的营养价值	43
1.6.1. 净豆	40	4. 代可可脂和类可可脂	43
1.6.2. 焙烘	40	4.1. 代可可脂	43
1.6.3. 筛选	40	4.2. 类可可脂	43
1.6.4. 碾磨	40	5. 可可和巧克力制品的分析方法	44
1.7. 可可脂	40	参考文献	44
1.7.1. 定义	40	基本参考文献	44
1.7.2. 制备	40		

1. 可可

可可是世界三大饮料之一。可可与咖啡和茶有所不同,饮用的并不是水萃取液,而是一种悬浮液。可可饮料除了含有刺激性的生物碱,特别是可可碱以外,可可制品也含有一定数量脂质、碳水化合物和蛋白质等营养素。为了达到刺激性效果,可可可在饮用时通常要比咖啡和茶稍浓些。可可豆经焙烘并磨细的制品通常称作可可液块,也

称巧克力液块,是制造巧克力的基本原料。

1.1. 起源和产地

可可起源于南美的奥里诺科(Orinoco)和亚马孙(Amazon)河流域的丛林地带,早在1000多年前在墨西哥和中美洲便开始种植了。现时世界可可年产量约为2000kt。加纳原是世界种植和出口可可豆最多的国家,但近年来产量不断降低。目前世界最大的两个可可豆生产

国是科特迪瓦和巴西。中国可可豆的种植起步较晚,每年尚需从非洲和南美洲进口。

世界可可豆的主要产地和产量见表1。

表1 世界可可豆的主要产地和产量, kt

产 地	1981 年 ^[1]	1985 年 ^[2]
各大洲		
非洲	993	
北美、中美洲	88	
南美洲	502	
亚洲	52	
大洋洲及南太平洋诸岛	35	
世界总产量	1670	1876
国家和地区		
科特迪瓦	430	500
巴西	345	419
加纳	230	200
尼日利亚	160	112
喀麦隆	110	115
厄瓜多尔	96	128
马来西亚		100
哥伦比亚	41	43
多米尼加	35	41
墨西哥	32	40
印度尼西亚		32
巴布亚新几内亚	31	30
多哥		16
委内瑞拉		11
合计	1510	1787
占世界总产量的份额, %	90.4	95.3

1.2 种植和品种

1.2.1 种 植

可可豆属热带作物芭蕉科 (*sterculiaceae*) 可可树 (*theobroma cacao*) 的种籽。可可树通常在赤道南北纬度 20° 内, 年均温度 24~28℃ 和海拔低于 600m 的温湿气候地区茂盛生长。可可树对日照和刮风较敏感, 像热带雨林的椰棕和香蕉那样常在树荫下种植和栽培, 这种树称作可可母树。

野生多年生的可可树可达 10~15m 高, 但种植时常修剪至 2~4m 高。可可树常年开红白色的小花朵, 每株树可挂 20~50 个成熟果实 (豆荚)。豆荚看上去象一个 15~25cm 长、7~10cm 宽的瓜, 它是由坚韧的厚荚围绕, 荚内包含有甜的粘稠浆汁, 浆汁中包含有 20~40 粒杏仁状的种籽即可可豆。可可豆呈扁平的椭圆形, 约 2cm 长、

1cm 宽, 每粒干豆约重 1g, 在一层薄而脆的种籽外衣下面, 其胚带有二瓣厚的子叶 (尖) 和一个约 5mm 长、1mm 厚的胚芽小根, 尖截面的色泽范围可从白色至浅棕、灰棕至棕紫, 直至深紫。可可果实常年可收获, 但更好是一年两收。在墨西哥的主要收获季节是三、四月, 而在巴西则是二月和七月, 复收的可可豆不但收获量大, 而且质量好。在可可树种植后 (可用种籽或插枝方法繁殖), 一般在 5~6 年后即可挂荚, 至 20~30 年达到最高产量, 而于生长 40 年后衰退。当可可树达到盛产期, 每株可可树年均约能提供发酵后干豆 0.5~2kg。在合适时机收获对可及其制品的香味是至关重要的, 收获的果实应是成熟却不是熟透的, 以避免可可豆从果实中取出时损伤。

1.2.2 品 种

真正有商业价值的可可树品种可分为两种。一种叫克里奥罗 (Criollo, 意为天生的) 可可树, 对气候变化和病虫害较敏感, 生长的豆具有最好的香味, 因此商业上称之为“香可可豆”, 但收获量较低。另一种叫福拉蒂罗 (Forastero, 意为奇异的、较次的) 品种, 更具有活力, 对气候变化和病虫害不敏感, 并且收获量很高。紫红色的福拉蒂罗豆的香味虽比不上克里奥罗豆, 但却是世界最具有商业重要性的可可豆, 如巴西的巴伊亚 (Bahia) 豆和加纳的阿克拉 (Accra) 豆。其他值得一提的品种, 还有耐性好和高产的卡拉巴罗 (Calabacillo) 品种、厄瓜多尔的阿迈朗那多 (Amelonado) 品种等。

可可豆常根据其地理来源、洁净程度和交货前经历的制备步骤等来划分等级。“香可可豆”产自厄瓜多尔、委内瑞拉、特立尼达、斯里兰卡和印度尼西亚等地; 而大量的商品豆则主要由西非的可可种植国 (科特迪瓦、加纳、尼日利亚、喀麦隆) 和南美的巴西和多米尼加等国家出口。

1.3 发酵和干燥

1.3.1 发 酵

将完全成熟的可可豆荚小心地从可可树上割下, 剖开豆荚取出可可豆, 使其自然发酵。发酵过程必须十分小心才能获得优质的商品可可豆。

发酵时, 将粘附有浆汁的豆子堆成垛, 或铺在发酵室地板上, 或装入木框盛在篮子内, 使其发酵 2~8 天。发酵时不时地翻动豆子使空气能进入。在发酵过程中, 可可豆的温度会迅速升至 45~50℃, 豆子呈酸性, 并丧失发芽能力; 也会产生香味和使色泽变深, 涩的酚类物质也会起部分转化。粘附的浆汁经酶分解呈液态, 并作为废液排出。

可可豆经发酵后可达到制备合格可可和巧克力所需的原料豆要求。

1.3.2. 干燥

可可豆在发酵完成后,需将豆干燥至含水量约 6~8%,干燥过程的总失重约 40%。这一步骤是为了防止可可豆在储藏中发生霉变。干燥最好于 45~60℃ 进行,可以日晒或低温下烘干。迅速烘干不能使酚类物质发生足够的氧化,因此不宜采用。可可豆经干燥后即可装运。

1.4. 国际标准^[8]

国际标准对可可豆的一般要求为:

- (1) 气味,不得有烟熏味和异味;
- (2) 不得掺杂;
- (3) 不得有异物;
- (4) 原则上不含活的昆虫;
- (5) 原则上不含破豆碎粒和壳;
- (6) 含水量不超过 7.5%。

可可豆的国际标准见表 2。标准将可可豆的等级分为 2 等,对按标准方法取样的 300 颗可可豆作切开检验。凡符合表 2 等级标准规定的为等级品;凡不符合等级标准的则视作次品(sub-standard)豆,并须标以 SS 标志。

表 2 可可豆的等级标准, %

等级标准	每豆	灰豆	被虫蛀、发芽或霉豆
一级品	3	3	3
二级品	4	8	6

1.5. 化学组成

经发酵和干燥的可可豆的化学组成包括脂质、可可碱和咖啡碱、蛋白质和酶、碳水化合物、多酚类物质、有机酸、挥发物和香味物质等。可可豆典型的化学组成见表 3。

表 3 可可豆典型的化学组成, %

组 分	含 量	组 分	含 量
水分	5.0	淀粉	6.0
脂质	54.0	戊聚糖	1.5
咖啡碱	0.2	纤维素	9.0
可可碱	1.2	羧酸	1.5
多酚类物质	6.0	其他化合物	0.5
粗蛋白	11.5	灰分	2.6
单糖和低聚糖	1.0		

1.5.1. 蛋白质和酶

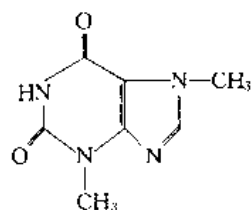
经发酵的可可豆中所含的总氮的 60% 为蛋白质。非

蛋白质氮中包括氨基酸、酰胺和氨,这些成分都是由可可豆发酵生成的。

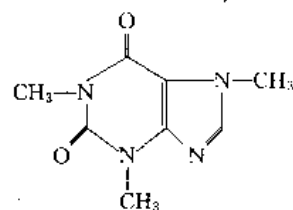
在新鲜的可可豆中发现有 α -淀粉酶、 β -果糖酶、 β -葡萄糖酶、 β -半乳糖酶、果胶酶、蛋白酶、磷酸酯酶、脂酶、过氧化氢酶、过氧化物酶和多酚氧化酶等的酶活性,但这些酶在加工过程中绝大部分都失活了。

1.5.2. 可可碱和咖啡碱

可可豆中约含 1.2% 可可碱(theobromine) [83-67-0],能提供刺激性的效应。可可碱的效应比起咖啡中的咖啡碱(caffeine) [58-08-02] 要轻些,但仍具有生理的重要性。可可豆中也含约 0.2% 的咖啡碱。可可碱的晶体为小斜方晶型,于 290℃ 时升华而不分解。可可豆中的可可碱常与丹宁较易地结合在一起,当可可豆发酵时形成醋酸从而使可可碱释出。可可碱、咖啡碱的结构式如下:



可可碱



咖啡碱

1.5.3. 脂 质

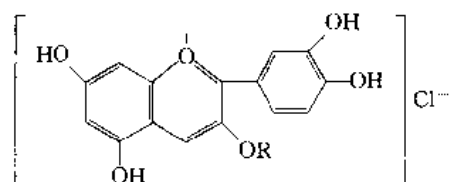
可可豆中最重要脂质是可可脂,将在 1.7. 中叙述。

1.5.4. 碳水化合物

可可豆中最重要碳水化合物是淀粉,还含有其他膳食纤维,如戊聚糖、含半乳糖醛酸的半乳聚糖粘蛋白和纤维素等。可可豆中还存有可溶性的碳水化合物,如水苏糖、棉子糖和蔗糖;还含有少量葡萄糖、果糖等。

1.5.5. 多酚类物质

可可豆所含的多酚类是很重要的化合物,它们对可可最终产品的香味和色泽起着重要作用。可可豆至少存在有花青素、无色花色素和儿茶素这 3 类多酚类物质,它们的含量分别为 4%、58% 和 37%。可可豆花青素的结构式如下:



(式中 R=阿拉伯糖或半乳糖)

1.5.6. 有机酸

可可豆中的有机酸主要是在可可豆发酵过程中产生的,有醋酸、柠檬酸和草酸等。

1.5.7. 挥发物和香味物质

可可的香味除了品种的因素外,还取决于可可豆的收获、发酵、干燥和焙烘等环节。新鲜可可豆具有醋般的香味。在经过焙烘的可可中至少已发现有400多种挥发性组分,它们对可可的特定香味起着或多或少的作用。可可豆香味的前体可能与厌氧发酵和焙烘得到的反应产物有关,这些产物包括醛类、杂环和萜烯化合物。

1.6. 加工

经过充分发酵和干燥的可可豆,应具有均匀的深棕色,并且容易与其所含的子叶(即豆肉)分离。可可豆消费国在进口可可豆后,需在可可加工厂进行加工,以制备可可液块(cocoa liquor)。

可可液块可在可可加工厂进一步经过压榨机、螺旋榨机或溶剂萃取装置制备可可脂和可可饼,可可饼可再经磨粉、过筛,得到可可粉。

可可豆加工流程见图1。

1.6.1. 净豆

进口的可可豆一般用70kg袋装。可可豆如不立即使用,在储藏前通常需经熏蒸处理。可可豆在焙烘前应进行净豆,以除去砂石、细枝、异物、金属等杂质。

1.6.2. 焙烘

可可豆的焙烘现已倾向于分为两步:

(1) 使豆的水分降低至2%,这也有助于使所含酚类物质进一步氧化,使醋酸、挥发性酯和一些风味不良组分逸出,并杀灭害虫幼体和虫卵;

(2) 进一步焙烘,使豆的香味增强,并使籽壳变松脆易被剥离。

可可豆的焙烘温度不宜超过150℃,这比焙烘咖啡的温度要稍低些。供制巧克力的可可豆的焙烘温度比制可可饮料的要稍高些。经过焙烘,可可豆的重量损失约为5~8%。

1.6.3. 筛选

可可豆在焙烘后需用筛选设备将豆肉、豆壳和带壳的胚芽分离。

1.6.4. 碾磨

可可豆肉是一种细胞结构物质,约含可可脂50~55%,通过碾磨可使固定在细胞壁内的可可脂释出。碾磨时所产生的温度可高达110℃。

过去碾磨可可豆多用平放的三层石磨和立式盘磨。中国至今还在使用石磨。国外一些国家现已改用磨得更细和能力更大的两种新型机器:一种是装有滚筒式精研机的针形磨,豆肉先在针形磨内初磨后,再在滚筒式精研机内磨得极细;另一种是立式球磨机。可可豆肉通过碾磨即得到可可液块。

1.7. 可可脂

1.7.1. 定义

可可脂定义为:用机械过程或借助于渗滤溶剂从可可豆、可可碎豆、可可液块、可可饼、螺旋榨可可饼和可可细粒等物质所得到的脂。

1.7.2. 制备

可可脂是可可液块经液压机压榨而取得的脂。用机械压榨得到的是质量上乘的纯可可脂,其中以完整可可豆直接从榨笼式榨机得到的可可脂质量最好。用螺旋式榨机得到的可可脂香味浓郁,但色泽较深,在使用前还需经活性炭处理。可可脂还可利用己烷为溶剂从可可豆和碎豆中萃取。以上任何一种方法得到的可可脂,再经精炼以除去杂质和不好的气味后,可制得精炼可可脂。

1.7.3. 组成和性质

可可脂是一种具有独特熔点习性的唯一脂,它在室温时呈固态,于约30℃时开始熔融,在恰好低于11℃时完全熔化。这样优异的熔化特性使可可脂成为巧克力的优选脂。

可可脂是由硬脂酸、棕榈酸和油酸组成的三酸甘油酯。据可可脂的成分分析报道^[4,5],它含三饱和酸甘

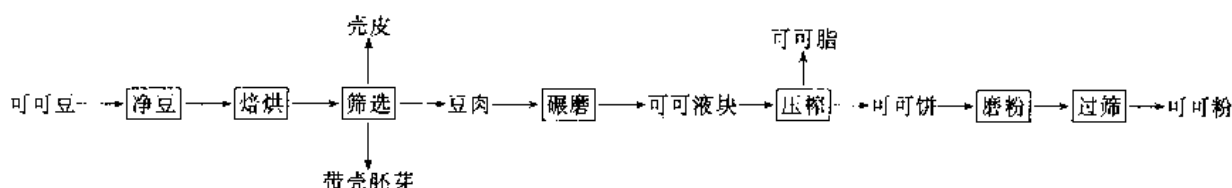


图1 可可豆加工流程图

油脂 (GS₃) 3%; 单不饱和酸甘油酯 (GS₂U) 83%, 其中油酸二硬脂酸甘油酯 22%, 油酸棕榈酸硬脂酸甘油酯 57%, 油酸二棕榈酸甘油酯 4%; 二不饱和酸甘油酯 (GSU₂) 13%, 其中硬脂酸二油酸甘油酯 6%, 棕榈酸二油酸甘油酯 7%; 三不饱和酸甘油酯, 主要是三油酸甘油酯 1%。单不饱和酸甘油酯的油酰主要处于 β 位。

可可脂存在有多晶态, 至少有 4 种晶型, 分别称 α 、 β 、 β' 和 γ 型。其中以 γ 晶型最不稳定, 其熔点仅 17℃, 它很快地便转变为熔点为 21~24℃的 α 晶型; α 晶型会逐渐转变为熔点为 27~29℃的 β' 晶型, 最后转变为熔点为 34~35℃的最稳定的 β 晶型^[6]。

用不同的制备方法, 如机械压榨、螺旋榨和溶剂萃取 (经精炼) 得到的可可脂的特征见表 4。

表 4 机械压榨、螺旋榨和溶剂萃取 (经精炼) 的可可脂的特征和组成

项 目	压榨可可脂	螺旋榨可可脂	溶剂萃取可可脂
折射率 n_D^{40}	1.456~1.458	1.453~1.459	1.453~1.462
熔点, °C			
滑点	30~40	30~34	30~34
清晰熔点	31~35	31~35	31~35
游离脂肪酸 (以油酸计), % (摩尔)	0.5~1.75	0.5~1.75	0~1.75
皂化值	192~196	192~196	192~196
mg KOH/g 脂			
碘值 (韦氏法)	33.8~39.5	35.6~44.6	35.7~41.0
不皂化物 (石油醚法), % (重量)	0.35	0.40	0.50

1.8. 可可粉

1.8.1. 品种和用途

可可粉是由可可液块经压榨或分离掉可可脂后, 再将剩余物磨细成粉末得到的制品。可可粉按照用途的不同, 可分为:

(1) 高脂可可粉, 通常其可可脂的含量不低于 22%, 主要用作早餐饮料;

(2) 普通可可粉, 可可脂含量在 10~22%;

(3) 低脂可可粉, 指可可脂含量低于 10% 的制品。

可可粉在各类食品中有广泛的用途, 主要用作巧克力制品的原料, 以及在巧克力饮料、麦乳精、冰淇淋、饼干和蛋糕中应用。

1.8.2. 制 备

将可可液块置于液压机内, 于 34~41MPa (350~420kgf/cm²) 压力下, 可将部分可可脂从可可液块中压榨

出来, 得到的残粕称作可可饼。新型的液压机已能做到自动装料排粕和自动化操作, 只需小心地选择压力、温度、压榨时间等操作参数, 即可得到所需含脂率的可可饼。

将压榨得到的可可饼磨细即得到可可粉。但由于可可饼中尚保留有一定比例的可可脂, 因此需待可可饼冷却后再进行磨粉, 以保证可可脂处于固态和稳定的晶相; 还需要防止吸收外界不良的味道。

商品可可粉有时为了特定的用途还需要经过碱处理, 以改善可可粉的色泽和香味。可以对可可果肉、可可液块或可可饼用不同碱处理剂来进行。经过碱处理的可可粉的 pH 值在 6.0~8.5, 而未经碱处理的可可粉的 pH 值在 5.4~5.8。

1.8.3. 可可壳的利用

可可壳主要用于乙醇萃取制备可可壳的香精, 供配制烟草香精用。

2. 巧克力

2.1. 品 种

巧克力通常可分为纯巧克力和牛乳巧克力。两者的加工工艺相似, 只是纯巧克力的可可液块的含量相对高些, 而牛乳巧克力含有一定量的乳固体。几种巧克力的组成见表 5。

表 5 几种巧克力的组成, %

组 分	纯巧克力	牛乳巧克力	脱脂乳巧克力
可可液块	33~50	10~30	10~35
可可脂	5~7	12~20	15~25
乳脂		3.2~7.5	0~2
脱脂乳粉		9.3~23	12.5~25
总乳固体		12.5~30.5	12.5~27
糖	50~60	32~60	30~60

2.1.1. 纯巧克力

纯巧克力又称甜巧克力, 是以可可液块、可可脂和糖为基本组成经加工制得。美国的法规规定甜巧克力应含不低于 15% (重量) 的可可液块。德国法规的规定比美国的要严, 纯巧克力应含不低于 43% (重量) 的可可液块。

2.1.2. 牛乳巧克力

与纯巧克力相似, 牛乳巧克力也是以可可液块、可可脂和糖为基本组成, 再加乳品制成的含乳巧克力。所用的乳品可以是全脂乳粉、脱脂乳粉和奶油等。美国法规规定, 牛乳巧克力应含不低于 3.66% 的乳脂或不低于 12%

的乳固体和不低于10%的可可液块,另一类高含乳的巧克力应含乳固体20%。德国法规的规定也比美国要严,牛乳巧克力应含28~31%的可可液块,乳固体含量在12.5~30%。

2.2. 加工

巧克力的加工步骤包括混合、精炼、圆熟化、标准化、调温和成型等,其工艺流程见图2。

2.2.1. 混合

混合是巧克力加工的步骤之一,将可可液块、可可脂、精糖粉等,如制牛乳巧克力还有乳品,一起加在一个混合机(或初磨机)(mélangeur)内,进行混合初磨。

2.2.2. 精炼

巧克力的粒度大小对巧克力的质量至关重要,因此精炼(refining)步骤对巧克力的粒度起着关键的控制作用。在极细巧克力中不允许有大于25或30 μm 的颗粒。通常需要不至一次地通过精炼机才能完成,但如果所有物料在进入精炼机之前已磨得很细,有可能只精炼一次就达到要求。

2.2.3. 圆熟化

巧克力料在精炼后,还需要经过圆熟化(conching)或揉和步骤,这对生产高质量巧克力,使之产生独特的香味是很关键的。圆熟化是一种反复的揉和过程,巧克力料通过缓慢地混合,使料浆在圆熟过程中让少量的水分和挥发性酸等影响巧克力风味的物质得以逸出。早期的揉和机包括一花岗石床身的槽,巧克力料在一花岗石的轧碾下缓慢地往返推动。现时已采用近代的大型圆熟机。

圆熟步骤的料浆温度,纯巧克力可保持在55~85 $^{\circ}\text{C}$,牛乳巧克力保持在45~55 $^{\circ}\text{C}$ 。现时较大规模生产巧克力的工厂多已采用大型的回转式圆熟化机,一次即可直接接收自精炼机的巧克力来料,还已发展了分成几阶的连续化圆熟化机。圆熟步骤的周期,短至仅数小时,或长达几天。对高质量的巧克力而言,大多数操作的圆熟化时间长达120h是可接受的。

2.2.4. 标准化

在标准化步骤中,可将乳化剂和可可脂等加入巧克

力中,并调节粘度使符合巧克力成品的规格。最常用的乳化剂是天然磷脂,加入量在0.2~0.6%。加入磷脂可减少可可脂的用量,对降低成本有实际意义。

2.2.5. 调温

巧克力是油包水的乳浊液,其连续相是可可脂,有糖、可可液块和乳固体悬浮在脂相中,脂相的稳定性如何对巧克力的总体质量至关重要。可可脂属于多晶态物质,调温(tempering)的目的是使可可脂从液态转变成稳定的固态。

要使巧克力具有良好的质构、色泽并形成稳定的固态,主要取决于正确地冷却液态巧克力,还必须经过适当的调温。调温通常在一内装有刮刀的夹套调温锅内进行冷却或加温。先将热巧克力料(50 $^{\circ}\text{C}$)在恒定的搅拌下于10min内冷却至18 $^{\circ}\text{C}$,再于此温度下保温10min,使可可脂形成稳定的 β 改性,然而再于5min内将巧克力料升温至29~31 $^{\circ}\text{C}$ 。工艺条件可根据不同的成分稍有改变,但不管操作参数如何,调温的目的是为了大量地形成高熔点的可可脂微晶。

小型的巧克力厂的调温方法,可将巧克力的固体碎料(头子)代替晶种,加入至32~33 $^{\circ}\text{C}$ 的液态巧克力中。但需要注意,碎料有时很难分散,会造成产品不均匀。

2.2.6. 成型

成型是巧克力工艺的最后步骤,最常采用浇模成型。经过调温和标准化的液态巧克力在浇注前应保持在30~32 $^{\circ}\text{C}$,用计量泵输送至温的塑料或金属制的模型盘内,注满的模型盘要通过一机械振荡器以排除气泡,然后通过冷却隧道,缓慢地进行冷却,使可可脂已形成的晶型严格按照规律排列形成致密质构,体积明显收缩,最后冷却至10 $^{\circ}\text{C}$ 成为固态巧克力,能够顺利地 from 模型中脱落,即可进行包装。

巧克力的调温和浇注成型,都要求严格地掌握液态巧克力的温度和粘度。现在已经有从调温、计量、浇注、冷却直到小包装、大包装在内的近乎全部机械化、自动化的巧克力成套加工设备。

2.2.7. 包装和储藏

为了保持巧克力制品的外观、香味和质构,包装起着重要作用,包括防水汽、防香味逸失、防霉变和虫蛀、防

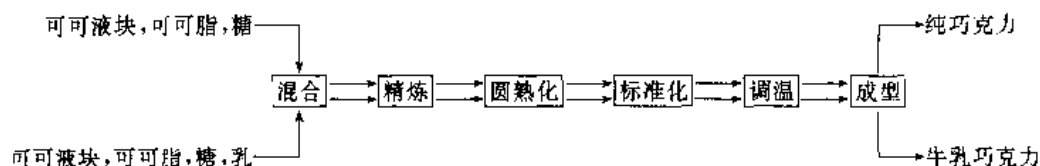


图2 纯巧克力和牛乳巧克力加工流程图

外来污染等。巧克力制品常用的包装材料有铝箔、聚乙烯、聚丙烯和复合包装材料，采用包装机进行包装。巧克力包装室应保持在 17~19℃，相对湿度不超过 50%。

3. 可可和巧克力制品的营养价值

可可和巧克力制品是营养极为丰富的食品，美味可口，并提供高热值以及各种营养素。可可脂的主要营养成分见表 6，可可粉、纯巧克力和牛乳巧克力的主要营养成分见表 7。

表 6 可可脂的主要营养成分（按 100g 可食部分计）^[7]

项 目	数 值
热值, kJ (kcal)	3781 (896)
维生素, μg	
维生素 E	1000
脂质, mg	
亚油酸	1300
亚麻酸	400
胆固醇	3

表 7 可可粉、纯巧克力和牛乳巧克力的主要营养成分（按 100g 可食部分计）^[7]

项 目	可可粉	纯巧克力	牛乳巧克力
热值, kJ (kcal)	1451(343)	2029(479)	2235(527)
主要成分, g			
水分	5.6	0.9	1.4
蛋白质	19.8	5.3	9.2
脂质	24.5	30.0	31.5
碳水化合物	10.8	47.0	44.6
矿物质	6.5	1.2	2.2
矿物质, mg			
钠	17	19	60
钾	2000	400	470
镁	400	100	85
钙	115	65	215
铁	12	3	2
铜	4	2	1
锌	0.004	0.002	
磷	650	290	240
氯	32	100	130
氟	0.120	0.050	0.050
碘		0.006	0.006

续表

项 目	可可粉	纯巧克力	牛乳巧克力
维生素, μg			
维生素 B ₁	130	40	110
维生素 B ₂	400	130	370
尼克酰胺	3000	860	460
泛酸	1000	350	900
维生素 B ₆	140	50	
生物素	20	6	3
叶酸	40	10	10
碳水化合物, g			
蔗糖		47	44.5
乳糖			9.5
淀粉	8.6		
其他成分, mg			
草酸	470		

4. 代可可脂和类可可脂

代可可脂 (cocoabutter substitute, 简称 CBS) 在化学组成上与可可脂并不相似，仅在某些特性上与可可脂相似。类可可脂 (cocoabutter equivalent, 简称 CBE) 在化学组成上与可可脂相似，因此使用上可以以任何比例代替可可脂。

4.1. 代可可脂

代可可脂的制备方法主要有：

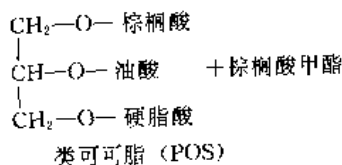
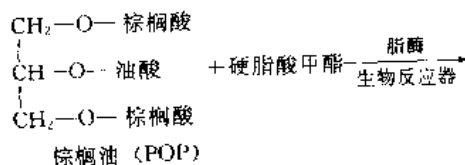
- (1) 从椰子油、棕榈仁油那样的月桂酸酯经氢化和分级来制备；
 - (2) 从大豆油、玉米油那样的普通食用植物油经选择性氢化制得；
 - (3) 从棕榈仁硬脂直接经分级制得。
- 代可可脂已在中国广泛使用。

4.2. 类可可脂

类可可脂的制备方法主要有：

- (1) 从棕榈仁油用分级结晶法制备；
- (2) 从食用牛脂用溶剂（丙酮）结晶法制得；
- (3) 直接从甘油和选择的脂肪酸合成；
- (4) 最新的尝试是从棕榈油与硬脂酸性甲酯用酶法合成。

用脂酶催化进行酯基转移来制备类可可脂，近年来已引起重视。如可可脂中的一种重要组分油酸棕榈酸硬脂酸甘油酯（简称 POS），可用含油酸二棕榈酸甘油酯（POP）的棕榈油与硬脂酸甲酯通过脂酶进行酯基转移来合成，如下式所示：



此项工作已进展到中间试验阶段。但由于用生物转变得到的类可可脂在法律上仍被视为一种可可脂的代用品,因而必将面临天然可可脂的激烈竞争^[8]。

5. 可可和巧克力制品的分析方法

在美国公职分析化学家协会正式分析方法中列出了可可豆及其制品的较为完整的分析方法^[9],包括:可可制品样品制备;可可制品中的水分、灰分、酸度、总氮、粗纤维、果胶酸、蔗糖、葡萄糖、淀粉、藻酸盐的测定方法;可可制品中的螺旋体和细石的计数;可可制品中脂的分离和测定;可可脂的碘吸收值、熔点、折射率、Reichert-Meissl 和 Polenske 值、不皂化物、皂化值、磷脂的测定;可可液块中的非脂可可质;牛乳巧克力中的乳脂、乳糖的测定等。方法中还包括有:牛乳巧克力中的果糖、葡萄糖、乳糖、麦芽糖和蔗糖液相色谱法;可可制品中的可可碱和咖啡碱的液相色谱法等。

参考文献

- [1] Belize, H. D., Grosch, W., "Food Chemistry", p. 703, Springer Verlag, 1987.
- [2] 《最新世界地图集·12·世界经济作物分布(二)》,中国地图出版社,北京,1990年12月。
- [3] ISO 1114—1977(E); ISO 2291—1980(E); ISO 2292—1973(E); ISO 2451—1973(E).
- [4] Hilditch, T. P., Stainsby, W. J., *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**, 95T (1936).
- [5] Meara, M. L., *J. Chem. Soc.*, 2154 (1949).
- [6] Vaack, S. J., *Manuf. Confect.*, **40**(6), 35 (1960).
- [7] Der Kleine (Souci Fachmann Kraut), "Lebensmittel-tabelle fuer die Praxis", S. 82, Wissenschaftliche, Stuttgart, 1987.
- [8] Schmid, R. D., *J. Amer. Oil Chemists Soc.*, **64**, 563~570 (1987).
- [9] Williams, S. (ed.), "Official Methods of Analysis of AOAC", 14th ed., chap. 13, pp. 236~248, AOAC, 1984.

基本参考文献

1. Lee, F. A., "Basic Food Chemistry", 2nd ed., chap. 19, pp. 441~461, AVI Publishing Co., 1983.
2. Potter, N. N., "Food Science", 2nd ed., chap. 20, pp. 551~566, AVI Publishing Co., 1973.
3. Belize, H. D., Grosch, W., "Food Chemistry", chap. 21, 3, pp. 702~710, Springer Verlag, 1987.

qinhe sepu

亲和色谱

Affinity Chromatography 见分析方法。

qin he qinzhpin

禽和禽制品 Poultry and Poultry Prouduts

孟岳成 浙江农业大学食品系
高锡永 浙江农业大学食品系

1. 定义与分类	45	4.2. 卤熏制品——烧鸡	47
2. 禽肉的化学组成和营养价值	45	4.3. 烘烤制品——北京烤鸭	48
3. 禽的屠宰加工	46	4.4. 其他禽制品	48
4. 禽制品加工	46	5. 经济概况	48
4.1. 腌腊制品——南京板鸭	47	基本参考文献	48

1. 定义与分类

狭义地讲,禽是指人工养殖,有经济价值并可供人们食用的鸟类动物的总称,如常见的鸡、鸭、鹅和火鸡等。而广义的含义是,凡是可供食用的鸟类都可称作禽。因此,可以将禽类分为家禽(指已形成人工饲养的鸟类)和野禽或飞禽(指未形成人工饲养的鸟类);又可按禽类的习性将其分成水禽、岸禽、飞禽、鸣禽等。人类利用和取食禽类的历史渊远流长,历史悠久,几乎与人类的发展并存。

凡是利用禽类加工制成的产品均可称为禽制品,包括腌腊制品、卤熏制品、烘烤制品和冷冻制品。禽类腌腊制品包括板鸭、风鸡、酱鸭、酱鸡、腊鸭、腊鸡等;卤熏制品包括烧鸡、烧鹅、糟鸡、糟鹅、卤鸭、熏鸡等;烘烤制品包括烤鸭、教化鸡、盐焗鸡、炒鸡松等。

用于食用的禽类主要包括鸡、鸭、鹅、火鸡、鹌鹑及鸽子等。近年来亦开始饲养鸵鸟来供人们食用。据《国际家禽》1994年统计年报,1993年全世界加工食用鸡(包括肉用仔鸡和淘鸡)303亿羽(带骨肉重量39620kt),所有家禽肉总产量(带骨肉重量)46170kt。家禽肉生产呈世界性的连续增长,年增长率达4~5%。在中国火鸡的食用相对较少,而在西方国家火鸡是禽肉中的重要组成部分。在中国,尤其是中国的南方,鸭子是禽肉中仅次于鸡的重要禽类,再次是鹅类。

在肉制品的分类上,由于禽肉中肌红蛋白(myoglobin, Mb)含量较少,肉的颜色偏向白色,所以又称为白色肉(white meat);而猪、牛、羊等家畜的肌肉由于

含肌红蛋白较多而呈红色,故称红色肉(red meat)。家禽由于饲养目的和年龄的不同,在商品上可以分成多种类别和等级,见表1。

表1 家禽的市场类别

种类	市场类别 (Market Class)	性 别	月 龄
鸡	仔鸡 (spring chicken)	雌或雄	4~8周
	肉鸡 (broiler or fryer)	雌或雄	9~12周
	烤用鸡 (roaster)	雌或雄	3~5月
	淘汰蛋鸡 (spent hen)	雌	18月龄以上
	老公鸡 (cock)	雄	10月龄以上
鸭	肉鸭 (broiler duckling)	雌或雄	8周以上
	烤用鸭 (roaster duckling)	雌或雄	16周以上
	老鸭 (mature or old)	雌或雄	6个月以上
火鸡	烤用火鸡 (fryer-roaster)	雌或雄	16周以上
	青年火鸡 (young)	雌或雄	5~7月
	成年火鸡 (yearling)	雌或雄	15个月以内
	老年火鸡 (mature or old)	雌或雄	15个月以内

2. 禽肉的化学组成和营养价值

禽肉的化学组成和其他肉类相似(见肉和肉制品)。一般说来,禽肉比其他大多数畜肉含有较高的蛋白质,且脂肪含量相对较低。可食部位的鸡肉含有约71%的水分,水分含量随年龄而变化,年龄越大水分含量越低。鸡

体脂肪含量的多少因品种、部位、饲养期限、饲料及性别而异,一般说来,腿部暗色的肌肉比胸部白色的肌肉脂肪含量高。另外,禽类的脂肪多沉积在腹腔和皮下,肌肉内脂肪含量很低。又因其脂肪中所含的不饱和脂肪酸比其他肉类高,且胆固醇含量亦低于其他肉类,所以禽肉是蛋白质和必需脂肪酸的良好来源。

鸡肉也是维生素的良好来源,鸡肉中含有丰富的维生素B₁、B₂和C,鸡肝中除B族维生素外还含有丰富的维生素A和D。鸡肉中矿物质的含量也很高,主要含有钙、磷、铁、钠、钾、镁、硫、氯及碘等元素。鸡肉不但营养丰富,它也是一种低热能的食物,其热能比畜肉低很多,是理想的蛋白质食物。鸡、鸭肉的化学组成见表2。

表2 鸡、鸭肉的化学组成, %

项 目		蛋 白 质	脂 肪	水 分	灰 分
鸡	胸肉	31.5	1.3	66	1.0
	腿肉	25.4	7.3	67	0.9
火鸡	胸肉	33.5	6.7	59	1.1
	腿肉	30.8	11.2	57	1.0
北京鸭	胸肉	21.1	5.7	74.3	1.2
	腿肉	20.1	5.0	75.6	1.2

3. 禽的屠宰加工

随着肉用家禽集约化饲养的迅速发展,禽的屠宰加工已基本采用全机械化或半机械化的流水作业线。现以肉鸡的屠宰加工为例简述如下。

肉鸡的屠宰工艺流程见图1。

(1) 电击和刺杀放血 禽的电击比较简单。一般将鸡体悬挂在电动轨道上,使鸡头朝下,通过一通电的盐水槽,鸡即被击昏。

刺杀放血有多种方式,但工厂化生产大多用切断颈动脉、静脉法,一是使放血充分,二是避免污染。刺杀放血多用手工操作,但现在也有自动切割装置。

(2) 浸烫 烫毛按水温不同可分为3种。

① 硬烫 (hard-scalded) 采用71~82℃的水温,浸烫30~60s。此种烫毛方式由于水温较高,引起皮肤鼓起而使屠体显得饱满,羽毛较易除去。但易损伤皮肤,并易造成屠体颜色发生变化。故不宜用于幼嫩的肉鸡,而适用于淘汰蛋鸡及水禽。

② 次热烫法 (subscalded) 水温59~60℃,时间30~70s。为肉鸡屠宰中常用的浸烫方法。

③ 半烫法 (semi-scalded) 水温50~54℃,时间90~120s。由于水温较低,所以脱毛比较困难,一般用于仔鸡的加工。

(3) 脱毛与燎毛 禽的脱毛多用全自动脱毛机。经脱毛机滚打后已除去大部分羽毛,但尚有少量绒毛及脖

颈、翅下等部位的少量残毛较难除尽,故工厂生产上还需要补拔或用喷灯燎毛。

(4) 开膛、摘除内脏 开膛和摘除内脏视机械化程度的不同而有较大差异。全自动去内脏机处理鸡时,是先打开体腔,掏出心、肝、嗦囊,然后再打开腹腔除去鸡肫(肌胃)、肠及生殖系统。整个过程为流水作业。

(5) 分割 肉鸡的分割按需而定。商业上通常为去爪的白条鸡,也有带爪的全鸡。分割鸡通常有鸡翅(全翅、二节翅)、鸡腿(带骨主腿、小腿)、鸡胸肉、鸡爪、鸡骨架、鸡脖、鸡头、鸡肫、鸡肝及鸡皮等。

(6) 冻结及冷藏 无论是白条鸡还是分割鸡,在加工后都要进行冷藏。冻结前要先进行预冷。可先在冰水中冷却,然后送入速冻库,速冻库的温度达到-35℃以下。冻结后需在-18℃的恒温冷库中保存。

鸡屠宰加工机械化自动化起始于50年代的热热水浸泡槽和圆筒型脱羽机,这种机械是把放血后的鸡体在热水浸泡槽里浸泡后,投入到底部和侧壁装有指状橡胶柱的圆筒中,旋转底部进行脱羽。这种方式比手工作业省时省力,每小时能处理几百只,因此在世界上迅速普及,即便在今天,亚洲一些发展中国家还在广泛使用。

流水作业方式大量加工处理系统是在50年代末到60年代初出现的,此系统是将检验合格的活鸡双脚倒挂于链式传送机等距间隔的吊具上,进行刺杀放血、热水浸泡或喷淋,通过两侧装有15~20对指状橡胶柱的滚筒进行脱羽,工效大为提高,每小时的加工能力达到2000~3000只,脱毛后的鸡体继续由链式输送带进入冷却槽,用搅动的冷却水冷却30min左右。到了80年代,消费者对冷水冷却批评增多,有的国家逐渐改用脱羽后用清洁冷水喷淋干净,再用冷气冷却。此法已在荷兰和德国普及,美国和日本都未能普及,仍普遍采用冷水冷却。

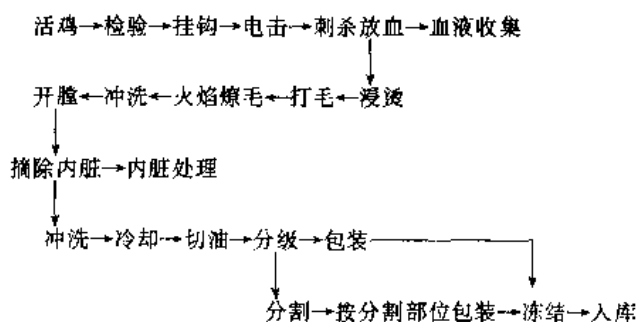


图1 肉鸡的屠宰工艺流程

4. 禽制品加工

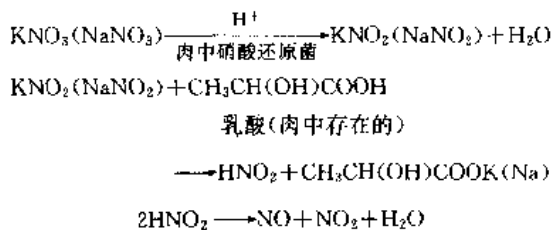
禽肉制品除了白条鸡和分割鸡等速冻的半成品外,尚有许多加工制品。在中国,禽制品的品种尤为丰富,主要有腌腊制品、卤熏制品、烘烤制品,近几年又从欧美等地传入炸鸡、烤鸡等加工制品。有些还是著名的名、特、

优产品,如北京烤鸭、南京板鸭、广东烤鹅等。现将有代表性的产品简介如下。

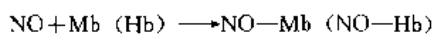
4.1. 腌腊制品——南京板鸭

禽类的腌腊制品是中国许多地区都有加工的产品。在禽肉的周围涂擦食盐、硝石(硝酸钾或硝酸钠)、砂糖及调味料后进行堆积,或者将禽肉投入到20%左右的食盐溶液(其中加有硝石、砂糖、调味料)中浸泡,并在2~3℃的气温下放置数天或数10天,这一过程称为腌制。腌制的主要目的是使禽肉具有防腐作用,并增加肉的风味和颜色,提高产品的质量。

加入硝石主要是起发色作用。其原理为:



产生的NO再与肉中的肌红蛋白和血红蛋白结合,产生鲜红色的亚硝基肌红蛋白和亚硝基血红蛋白,使禽肉具有鲜艳的玫瑰红色。



硝酸盐或亚硝酸盐一直用作肉禽腌腊制品的发色剂。但是亚硝酸根容易与肉禽类中的二级胺(仲胺)反应生成致癌物质亚硝酸胺(如二甲基亚硝酸胺),因此世界各国对食品中硝酸盐或亚硝酸盐的使用管理日趋严格。联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)分别规定每日允许摄入量为硝酸钾或硝酸钠0.5mg/kg体重,亚硝酸钾或亚硝酸钠0.2mg/kg体重。中国规定硝酸钾或硝酸钠最大使用量0.5g/kg,亚硝酸盐0.15g/kg;其残留量以亚硝酸钠计,肉禽制品不得超过0.03g/kg,肉禽罐头不得超过0.05g/kg。

现以南京板鸭为例介绍加工过程。

南京板鸭是中国著名禽制品之一,风味独特,早已驰名全国,远销香港、东南亚一带。其特点是外形方正宽阔,体壮皮白,质地细嫩,切面紧密,肉红味香,食后回味鲜甜。按加工季节可分腊板鸭和春板鸭两种,前者品质上乘,保存期长;后者稍逊,保存期较短。

(1) 工艺流程 南京板鸭生产工艺流程如下:

活鸭催肥→宰杀→开膛→制坯→腌制→
排坯盖印→晾挂→成品

(2) 工艺操作要点

① 活鸭催肥 挑选体长身宽、胸腿肉发达的活鸭,宰前用稻谷催肥2~3周,使鸭膘肥肉嫩,皮肤洁白,脂肪熔点高,不易滴油发哈。制成的板鸭称为白油板鸭,是板鸭中的上品。

② 宰杀 将活鸭宰杀,浸烫去毛使其变成光鸭,投入冷水中浸泡以降低肉温,排除血污,便于修净细毛。

③ 开膛 先将两翅和双脚的第2关节以下切除,从右翼下切口取出肺、肾在内的所有内脏,用清水洗净,投入清水池中浸泡3h以除尽体内余血,然后将鸭尸取出,挂起沥干。

④ 制坯 把沥干的光鸭取下,置于案板上,腹朝下尾朝外头向内,用两手掌使劲压鸭之胸骨处,直至把三叉骨压扁,使鸭体呈扁长方形。

⑤ 腌制 包括腌鸭、抠卤、复卤3个过程。腌鸭用光鸭重的1/16的混合盐,先将混合盐的3/4量从右翅下开口处塞入体腔,反复翻动鸭体使盐均匀布满体腔,余下的1/4量的盐抹于口腔、刀口、胸肌和大腿处,擦好盐后将鸭投入缸内腌制。混合盐由50kg粗盐加0.3kg八角茴香粉混合炒干碾细即可。经12h腌制后,用左手提起鸭子右翅,再用右手食指和中指插入肛门内,把腹腔血卤放出来,这一过程称抠卤。经抠卤的鸭体,再用老卤水腌制1次,称为复卤。老卤水是用腌过2~3次以上的鸭卤水,经多次煮沸(腌鸭4~5次,必须煮沸1次),澄清,撇去浮面污物而成,浓度不低于22°Be,夏天要防酸变发臭。复卤方法是将老卤从翅下切口处灌入至满后,依次把鸭叠入卤缸中,叠到9成满后再注入卤水,使卤面高出鸭体3~5cm。复卤时间应根据季节、鸭子大小和口味确定,通常掌握在14~20h。达到规定复卤时间后,应将鸭子从卤缸中取出,抠卤、压扁,再依次叠入另一缸中,3~4天后即可出缸。

⑥ 排坯盖印 从缸中取出叠压过的鸭子,经清水洗净后用手把喙口、胸腹部和双腿理开,使鸭体饱满好看、内部通气,然后挂于阴凉通风处晾干。晾干后的鸭子经复理1次,加盖印章,即可进入仓库晾挂保管。晴天经2~3周即为成品,遇阴雨天应延长晾挂时间。

4.2. 卤熏制品——烧鸡

此类制品色艳味香,肉质鲜嫩而酥,咸中带甜,肥而不腻,多为现制现销,保存期短。有些制品近年来采用复合塑料薄膜袋(又称蒸煮袋)真空密封包装,经加压杀菌处理,保质期大为延长而远销各地。现以烧鸡为例介绍加工过程。

(1) 配方 每100kg白条鸡用食盐2~3kg,砂仁15g,豆蔻15g,丁香3g,草果30g,肉桂90g,鲜姜90g,陈皮30g,白芷90g。

(2) 工艺流程 烧鸡加工工艺流程如下:

白条鸡→清洗→整形→油炸→煮制→
出锅摊晾→包装→成品

整形时,先用刀在肋骨和脊椎骨中间处切开,随后选取高粱秆一段将鸡胸腹腔撑开,并将下颌用刀穿孔,将头

后仰于背部,穿于右翅上,再将两翅折压于背上,并将两翅尖交叉穿插于鸡头下颌刀孔处;两腿由膝关节曲折,双腿交叉放于腹腔内,制成两头尖的半圆形。再用清水漂洗后晾挂,除去体表明水。然后将鸡体均匀涂抹一层 40% (重量) 的蜂蜜水或饴糖水,放入油锅中 (油温 150~160℃) 炸半分钟左右,使成柿红黄色,捞出沥油。

煮鸡时将配料包好投入,先用大火烧开,再用文火焖煮。肉鸡一般煮 30~40min,老母鸡需煮 2~3h。煮透后立即起锅晾凉,即为成品。剩下的鸡汤可以反复使用,时间长久即成为老汤,其味更浓。

4.3 烘烤制品——北京烤鸭

此类产品在加工中均采用炭火烘烤。产品皮脆肉酥,肉味鲜美,肥而不腻,以北京烤鸭最为著名。现简单介绍加工过程。

(1) 工艺流程 北京烤鸭加工工艺流程如下:

原料选择→宰杀造型→冲洗烫皮→浇淋糖色→
灌汤打色→挂炉烤制→成品

(2) 制作方法

① 原料选择 烤鸭的原料必须是经过填肥的北京鸭。饲养期 55~65 日龄,活重 2.5kg 以上为最佳。

② 宰杀造型 经宰杀放血、退毛后,从食道周围的皮下充气,使鸭体保持膨大壮实外型,然后翼下开膛取出全部内脏,用 8~10cm 长的秫秸由切口塞入体腔,使鸭体外型美观。

③ 冲洗烫皮 从翼下切口用 4~8℃ 的清水反复冲洗胸腔内,洗净血污。拿鸭钩钩住胸脯上端 4~5cm 的颈椎骨,左手握钩提鸭,右手拿勺,用 100℃ 沸水烫皮,先烫刀口处,再烫其他部位。一般用 3~4 勺沸水即能把全鸭坯表皮烫好。

④ 浇淋糖色 目的是使烤制后鸭体呈枣红色,增加表皮的酥脆性和适口不腻性。浇淋糖色方法同烫皮一样,先淋两肩,后淋两侧。通常 3 勺糖色即可淋遍全身。用麦芽糖 1 份和水 6 份,在锅内熬即可配成棕红糖色。

⑤ 灌汤打色 鸭坯经上色后,先挂于阴凉通风处干燥,然后向体腔内灌入 70~100ml 100℃ 汤水,使鸭坯进炉后剧烈汽化,外烤内蒸,达到外脆里嫩的特色。为消除挂色不匀的现象,灌汤后要再淋 2~3 勺糖色,这叫打色。

⑥ 挂炉烤制 鸭坯进炉,先挂于炉膛前梁上,右侧刀口向火,让炉温首先进入体腔,促进汤水汽化,达到快熟的目的。待右侧烤至桔黄色时,再以左侧向火,烤到同

右侧同色为止。然后用烤鸭杆挑起,旋转鸭体,烘烤胸脯及下肢。这样左右转动反复烘烤,使鸭坯正背面和左右侧都烤成桔红色,便可送到烤炉后梁上,背向红火继续烘烤,直至鸭的全身呈枣红色熟透即可出炉。鸭在炉内烤制时间,一般 1.5~2kg 的鸭坯需 30~50min。炉温掌握在 230~250℃ 之间为宜。

4.4 其他禽制品

除了传统的烧、烤、熏、酱类制品外,禽肉制品还可分割后制成香肠、熏组火腿肉,鸡肉酱等产品。在欧美,用火鸡制成火鸡卷及火鸡压缩火腿等也很普遍。

5 经济概况

进入 80 年代后,禽肉生产增长迅速,1992 年占总肉量的 23%,年增长率 4%,达到 42600kt。在发展中国家增长尤为迅速,增长速度超过 9%。对中国的产量估计,其增长幅度接近 18%。其他亚洲国家,如马来西亚、巴基斯坦、泰国等,产量也逐年上升。拉美各国,如巴西、阿根廷、智利、哥伦比亚及墨西哥等,禽肉的产量显著增长。而非洲国家,由于干旱和饲料短缺,几乎停滞不前。在发达国家,美国的禽肉产量提高了 6%,欧共体上涨了 2%,而东欧国家如波兰、匈牙利、罗马尼亚及前苏联的产量在 1992 年下降。

全球禽肉的出口 1992 年增加了 2%,达到了 2200kt。日本为最大的禽肉进口国,进口量达到 390kt,增长了 9%。香港地区的进口量也持续上升,并将进口后的部分产品返销中国大陆。欧共体的进口也增加。而前苏联由于外汇短缺而骤减。在出口方面,美国仍保持其国际禽肉市场的主导地位,出口量 1992 年增加 14%,达到 720kt。中国 1992 年禽肉产量达到 4070kt,出口量为 660kt,进口量为 110kt。

基本参考文献

1. Ockermano, H. W., "Chemistry of Meat Tissue", 10th ed., Ohio State University, 1983.
2. 陈明造,《肉品加工理论与应用》,艺轩图书出版社,中国台湾,1987 年。
3. 卢建功,《禽、蛋加工》,浙江省科学技术情报研究所,杭州,1985 年。
4. FAO, "World Meat Situation and Outlook", ESC/M/93/6.
5. 李宝林等,“世界食用鸡加工处理现状和动向”,国外畜牧科技,22 (5),33~35 (1995)。

qingmeisu

青霉素 Penicillin 见抗生素。

氢 Hydrogen

赵永丰 石油大学化工系（北京）

1. 概述	49	4.3.1. 原理	61
2. 物理性质	50	4.3.2. 方法	62
3. 化学性质	51	5. 规格与分析方法	63
3.1. 与非金属反应	51	5.1. 规格	63
3.2. 与金属反应	52	5.2. 分析方法	63
3.3. 与氧化物反应	52	6. 氢能	64
3.4. 加氢反应	52	7. 安全与贮运	64
4. 制造方法	53	8. 经济概况	65
4.1. 氢气生产	53	9. 用途	66
4.1.1. 由化石燃料制氢	53	9.1. 化学工业	66
4.1.2. 由水制氢	55	9.1.1. 合成氨	66
4.1.3. 其他方法	57	9.1.2. 合成气	67
4.2. 氢气提纯	59	9.1.3. 炼油工艺中的加氢过程	67
4.2.1. 深冷分离法	59	9.1.4. 煤加氢液化	68
4.2.2. 变压吸附法	59	9.1.5. 有机合成	68
4.2.3. 变温吸附法	60	9.2. 冶金工业	69
4.2.4. 膜分离法	60	9.3. 其他用途	69
4.2.5. 金属氢化物分离法	61	参考文献	69
4.3. 液氢制造	61		

1. 概述

氢是元素周期表中第一种元素,也是最轻的元素,原子量为1.0079。它是组成水、石油、煤炭及有生命体等中的一个要素,由两个氢原子结合在一起成为氢分子,即氢的单质。

关于氢的最早的记载要追溯到16世纪,当时瑞士人Paracelsus (1493~1541年)发现铁与酸作用所产生的“空气”是可燃烧的,后来到17世纪有许多化学家对这种可燃“空气”进行了实验观察,如英国的Boyle (1627~1691年),但都未弄清这种气体,而且也未把它单独的分离出来,到1766年由英国化学家H. Cavendish (1731~1810年)第一次分离得到纯净的氢气,1784年他并通过实验证明氢气在氧气中燃烧生成水,后又用电解方法将

水分解成氢气和氧气,随后法国化学家Lavoisier (1743~1794年)通过用水蒸气对赤热的铁作用制得氢气,并给它命名为Hydrogen。

在宇宙中氢是最丰富的物质,并且认为是星球中一切聚变过程的根源,它在构成宇宙的物质中约占75%,其余部分主要是氦,而重元素只占约1%,这与地球不同,在构成地球的物质中重元素占主要部分。在地壳中氢的丰度是比较高的,在地壳的1km范围内,化合态的氢约占1% (重量),其最常见形式是水和有机物,如石油、煤炭、天然气和生命体等,在比较少见的情况中,如在火山气和矿泉水中出现氢与氮、硫或卤素相结合的化合物。游离态的氢气单质较为稀少,在大气中仅占千万分之一。由于氢分子的扩散速度非常快,所以氢气会很快地从大气圈中逃逸到外层空间。在火山爆发时喷出来的气体中含

有相当量的氢气,打深井时有时也会有氢气喷出,因此有的地质学家提出了地核结构的新假说,认为氢是组成地球的最广泛的元素,地核是由金属氢化物组成的。在高压下金属能够允许氢气掺入,掺入的氢气体积可以超过金属本身的体积的几百倍或更高。不仅可以形成金属氢化物,而且在地核超高压下氢化物又金属化,成为超高密度和高导电性的金属相。温度和压力对氢化物的形成有关,加大压力有利于氢化物的形成,升高温度则有利于氢化物的分解。在地核中压力因素占主导地位,在地核到地幔的边缘,温度因素占主导地位,有利于氢化物的分解。地核中的氢把氧排到地幔的上部,形成硅酸盐和氧化物,分析结果也说明在地球深部的岩石中氧含量明显下降而氢含量上升。

氢元素有 3 种同位素,即氕 ^1H (轻氢)、氘 ^2H (重氢)和氚 ^3H (超重氢),它们的部分性质列于表 1。

表 1 氢的同位素

项 目	^1H (H) [12385-13-6]	^2H (D) [16873-17-9]	^3H (T) [15086-10-9]
英文名称	protium	deuterium	tritium
中文名称	氕	氘	氚
原子质量	1.007825	2.01410	3.01005
丰度, %	99.985	0.015	核反应产物
核的组成			
质子数	1	1	1
中子数	0	1	2

自然界的氢主要是由同位素 ^1H 组成,在此所讨论的有关性质均指轻同位素组成的氢。氢的两种同位素 ^1H 和 ^2H 在化学性质上相似,氕可以在任何一种含氢化合物中代替氢原子而生成一种相应的含氕化合物,由于原子质量有巨大的差别,因此这两种同位素在反应速度上也有较大的差异, D_2 和 H_2 的吸附速度明显不同,但在催化反应中反应速度却相差不大。

分子氢有两种同素异构体,即正氢($o\text{-H}_2$)和仲氢($p\text{-H}_2$)。在正氢中两个氢原子核的自旋方向相同,而在仲氢中两个氢原子核自旋方向相反。通常的氢气分子是正氢和仲氢的互变异构混合物。常温下,在氢气的平衡组成中正氢约占 75%,仲氢约占 25%。在不同的温度下氢气中正氢与仲氢的平衡组成及正氢转化为仲氢的转化热值如表 2 所示。

由表中数据可见,随着温度的降低,当氢被液化时,几乎 99% 以上的正氢可以转化为仲氢,转化过程并伴有转化热的释放。放热量的大小与温度有关,而与压力无关。在 20.4K 时,液氢的平衡组成为 0.21% $o\text{-H}_2$, 99.79% $p\text{-H}_2$ 。当改变氢气的温度达到平衡组成的速度是很慢的,但有催化剂存在或在磁场条件下,则达到平衡的速度会加快。已发现 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{II})$

表 2 在不同温度下氢气中正氢和仲氢的平衡组成及正氢转化为仲氢的转化热值^[1,2]

温度, K	仲氢, %	转化热, J/mol
10	100.0	
20	99.82	
30	97.02	
40	88.73	
50	77.05	1062.1
75	51.86	
100	38.62	971.0
150	28.60	
200	25.97	330.2
300	25.07	55.6
500	25.00	

及 $\text{Mn}(\text{II})$ 等的氢氧化物或活性炭均具有良好的催化作用^[3]。

2. 物理性质

氢气是一种无色无味无臭的气体,在通常情况下其密度约为空气的十三分之一。采用致冷剂将氢气进行冷冻或将高压氢气通过绝热膨胀,将温度降至其临界温度以下,压力高于临界压力,均可将氢气液化。液态氢在减压下蒸发可形成固体氢。表 3~表 5 分别为气态、液态及固态氢的物理性质^[4~11]。

表 3 气态氢的物理性质

性 质	数 据
密度 (0℃), kg/m^3	0.04460
压缩因子 $Z = \frac{pV}{RT}$ (0℃)	1.00042
体积膨胀系数 $\left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (300K), K^{-1}	0.00333
C_p (0℃), J/(mol·K)	28.59
C_v (0℃), J/(mol·K)	20.30
焓 (0℃), J/(mol·K)	139.59
粘度 (0℃), $\text{mPa} \cdot \text{s}$	0.00834
导热系数 (0℃), $\text{mW}/(\text{cm} \cdot \text{K})$	1.739
介电常数 (0℃)	1.000271
离解热 (298.16K), kJ/mol	435.881

氢气在一般溶剂中的溶解度很低,几种常见溶剂对氢气的溶解度数据如下(在 25℃ 时):

溶剂	溶解度, ml/L
水	19.9
乙醇	89.4
丙酮	76.4
苯	75.6

在分子氢中,氢原子半径为 0.0371nm(0.371Å),键

表 4 液态氢的物理性质

性 质	数 据
熔点 (三相点), K	13.947
沸点, K	20.380
临界温度, K	33.18
临界压力, kPa	1315
临界体积, cm ³ /mol	66.949
密度, mol/cm ³	
沸点下	0.03520
熔点下	0.03830
压缩因子 $Z = \frac{pV}{RT}$	
熔点下	0.001621
沸点下	0.01698
在临界点	0.3191
体积膨胀系数 $\left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, K ⁻¹	
在三相点	0.0102
沸点下	0.0164
汽化热, J/mol	899.1
C_p , J/(mol · K)	
在三相点	13.23
沸点下	19.70
C_v , J/(mol · K)	
在三相点	9.53
沸点下	11.60
熵, J/mol	
在三相点	438.7
沸点下	548.3
焓, J/(mol · K)	
在三相点	28.7
沸点下	34.92
粘度, mPa · s	
在三相点	0.0256
沸点下	0.0133
导热系数, mW/(cm · K)	
在三相点	0.74
沸点下	1.00
介电常数	
在三相点	1.253
沸点下	1.231
表面张力, mN/m (dyn/cm)	
在三相点	3.00
沸点下	1.94

表 5 固态氢的物理性质

性 质	数 据
熔点 (三相点), K	13.947
蒸气压, kPa	
熔点下	7.20
10K	0.231
密度 (熔点下), kmol/cm ³	43.01
溶解热 (熔点下), J/mol	117.2
升华热 (熔点下), J/mol	1028.4
C_p (10K), J/(mol · K)	20.79
熵 (熔点下), J/mol	321.6
焓 (熔点下), J/(mol · K)	20.3
导热系数 (熔点下), mW/(cm · K)	9.0
介电常数 (熔点下)	1.287

种介稳状态。氢在气态、液态及固态都是绝缘体,但氢在元素周期表中属于 1A 族,该族的其他元素的单质均为金属,因此提出了氢金属化问题的研究。

3. 化学性质

氢在进行化学反应形成化合物时其价键具有特征。氢原子在失去其 1s 电子就成为 H⁺ 离子,实际上就是氢原子核或质子。质子的半径比氢原子的半径要小许多倍,使质子有相对很强的正电场。它总是同别的原子或分子结合在一起而存在,如在酸性水溶液中氢离子与水形成水合离子 H₃O⁺,反应为吸热过程。氢原子可以结合一个电子而取得 1s² 结构,形成负氢离子 H⁻,这是氢同最活泼金属相化合形成盐型氢化物时的价键特点,它仅存在于离子型氢化物的晶体中。形成氢化物离子的反应亦为吸热过程。氢原子同其他非金属元素(除稀有气体)直接或间接地化合时,形成共价型氢化物。氢原子取得了 1s² 结构。这种键可以是非极性的如 H:H,但大多数情况是形成极性共价键,例如 HCl。另外氢亦可形成氢键及氢桥键。

3.1. 与非金属反应

氢分子中 H-H 键的离解能为 436.0 kJ/mol (104.2 kcal/mol),比一般单键高得多,例如 Cl₂ 的离解能仅为 239.3 kJ/mol (57.2 kcal/mol)。同双键的离解能相近,例如 O₂ 的离解能为 489.5 kJ/mol (117 kcal/mol),因此在常温下氢分子相对来说具有一定程度的惰性。

氢同氟在暗处即能迅速反应,在 -25℃ 时也能同液态或固态的氟反应,但氢同其他卤素或氧在低温时则不发生反应,经引燃或光照则会猛烈地化合。这类反应均是放热反应,并在某些浓度或温度下会发生爆炸性化合反应。氢与氟的反应往往被用在火箭推进剂系统中。氢与氯或溴的混合物在暗处高于 400℃ 时会发生爆炸性化合反

长为 0.07414 nm (0.7414 Å),键能为 435.6 kJ/mol。

固态氢呈六方系紧堆结构的晶体。晶格参数为 $a_0 = 0.3761$ nm (3.761 Å), $c_0 = 0.6105$ nm (6.105 Å),但在一定条件下会转变成一种四方紧堆的晶体。在 3K 时经 X 射线结构研究,发现在六方紧堆衍射图中掺杂着四方晶系的衍射线,表明在此温度下,氢的六方系结构是一

应,在强的光照下氢氯的混合物很容易引起爆炸。此类反应均为自由基链式反应^[12~14]。氢与碘的反应则在高于 500℃时才化合^[15]。氢与氧体积比为 2:1 时会猛烈地爆炸并燃烧。含氢量为 6~67% 的氢与氧气的混合物都是爆炸性混合物,因此应十分注意氢氧混合物爆炸极限^[16]。

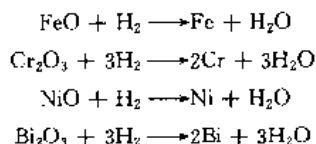
氢与碳反应能生成烃(CH₄),从热力学观点在低温下有利于反应进行,但为保证一定的碳气化反应速度则需在高温及有催化剂存在的条件下进行。氢与氮反应生成氨是非常重要的反应,该反应为放热反应,因此低温对反应平衡有利,但实际上制造合成氨时均在高温下,采用催化剂促进反应的进行^[17]。

3.2. 与金属反应

氢能与很多金属反应生成氢化物。氢化物可分为 3 种类型即离子型氢化物或盐型氢化物、共价键型氢化物及金属氢化物。离子型氢化物是指碱金属和碱土金属在高温下(300~700℃)与氢直接化合反应生成,如 CaH₂、LiH、SrH₂、BaH₂ 及 NaH 等,它们均为类盐型的化合物,系白色固体,具有较高的熔点和稳定性,当温度超过 500℃时则熔化或分解,其结构类似于卤化物,是一种强还原剂,与水反应能放出氢气。共价键型氢化物在结构上价键属于共用电子对型,并且都是在化学配比上为整比的化合物,典型的共价键氢化物如硼、硅、锡和锗等的氢化物。金属氢化物型为氢与过渡金属形成的一类氢化物。氢以间隙形式占据金属晶格的正四面体位置或正八面体位置,并多形成非化学计量的金属氢化物,元素周期表中ⅢB~ⅥB 和Ⅶ族金属以及其合金与氢生成一大类氢化物,这些氢化物具有金属外观,大多数性脆,具有金属的电传导性及磁性。金属氢化物不仅具有储放氢的特性而作为储氢材料使用,而且也具有能量转换功能作为功能材料利用^[18]。

3.3. 与氧化物反应

氢与一些金属氧化物反应可还原得到金属。反应要求在比较高的温度下进行,例如:



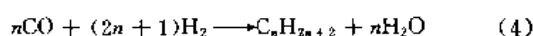
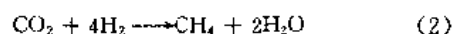
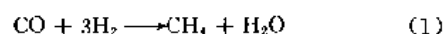
金属氧化物用氢进行的还原反应与金属冶炼技术密切相关,从而得到重视,如铁的氧化物的还原过程的研究与应用。温度低于 325℃时,Fe₂O₃ 被氢气还原为磁性氧化铁 Fe₃O₄,温度高于 325℃时 Fe₃O₄ 直接被还原为金属铁。Fe₂O₃ 在温度高于 325℃时可被氢直接还原为金属铁。赤

铁矿 Fe₃O₄ 用氢气还原其效果优于 CO 与 H₂ 的混合气,也优于单独使用 CO 气。

在治理大气污染方面,氢气与二氧化硫在有催化剂存在下反应生成元素硫及 H₂S^[19]。氢与一氧化氮在钨为催化剂存在下反应生成 N₂^[20~22]。

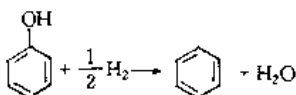
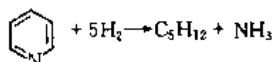
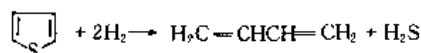
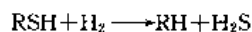
3.4. 加氢反应

加氢反应是将氢气加到各种化合物上的反应。广泛应用在燃料的生产、燃料的转化及各种纯化学品的制造等方面。几乎所有的加氢反应均是在有催化剂存在下进行的。例如:



反应(1)亦称甲烷化反应,该反应不仅可生产甲烷提高煤气的热值,也可作为除去气体中少量 CO 的方法^[23]。反应(2)是除去气体中 CO₂ 生成甲烷的一种方法。上述两反应一般均采用镍催化剂,反应温度在 400℃以上,亦研究采用其他组成的催化剂^[24]。反应(3)是甲醇生产的反应,催化剂为 Zn-Cu-Cr,反应温度为 200~400℃,压力为 10MPa^[25]。反应(4)为费-托合成反应,根据不同的反应条件及采用不同的催化剂,所得反应产物十分广泛,从低分子烃类到固体石蜡,亦有含氧化合物。反应所用催化剂包括铁、钴及镍等,反应温度在 150~350℃,反应压力为 0.1~10MPa^[26]。CO 加氢亦可生产乙二醇、丙二醇及丙三醇(甘油)等产品,反应采用钴为催化剂的均相催化反应过程^[27]。羰基合成反应是在有烯烃及 CO 存在下的加氢反应,以钴为催化剂的均相催化加氢过程,生成各类醛及醇^[28]。

化石燃料(包括石油、煤及页岩油等)中含有氮、硫及氧的杂原子化合物,如不脱除在使用中将污染环境。加氢可脱除硫、氮及氧化合物,反应一般在有催化剂的存在下进行,此类反应如:



4. 制造方法

氢气制造包括两个过程即含氢气体制造及氢气提纯。根据所需氢气的用途不同,采用不同的加工工艺,得到不同纯度或浓度的氢气。制造含氢气体的原料,目前主要是碳氢化合物,包括固体(煤)、液体(石油)及气体(天然气)。水是制造氢气的另一重要原料,可以采用单独从水中制取氢气如电解水,也可以与碳氢化合物相结合制得氢气。

4.1. 氢气生产

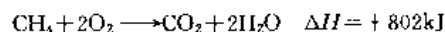
4.1.1. 由化石燃料制氢

化石燃料包括煤、石油及天然气,它们都是制造氢气的基础原料。这些原料中氢碳比有很大的差别,例如天然气中碳和氢的比为1:4、石脑油为1:2.2、重油为1:1.4、煤为1:0.3。

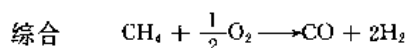
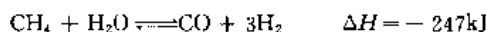
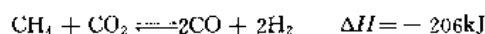
(1) 煤的高温干馏(亦称焦化) 煤在隔绝空气的条件下在焦炉中加热到900~1100℃,在得到主要产物焦炭的同时,还副产许多炼焦化学产品,如煤焦油、粗苯、氨及焦炉气等。焦炉气中含有大量氢气,1t原料煤可得焦炉气(STP)为300~350m³,焦炉气组成为氢55~60%(体积)、甲烷23~27%、一氧化碳5~8%、C₂以上不饱和烃类2~4%、二氧化碳1.5~3%、氮3~7%及氧0.3~0.8%。焦炉气在50年代以前是获取氢气的主要来源之一,供给合成氨及煤加氢液化过程所需的氢气。由于焦化过程主要目的产物是焦炭,焦炭是钢铁工业的重要原料,因此焦化工业的发展也受到钢铁工业发展的制约。从焦炉出口处的粗焦炉气温度在750~850℃,经冷却并脱除其中所含的煤焦油、粗苯及氨等组分。处理后的焦炉气含氢约50~60%,部分作为炼焦过程所需燃料,另一部分则可外输。该含氢气体如需进一步提浓,则可采用深冷分离法、变压吸附法等进行处理。

(2) 煤的气化 煤的气化反应是指采用气化剂(水蒸气、空气或氧气)与煤或焦炭、半焦进行多相反应,得到气化产物。该气体混合物的组分包括一氧化碳、二氧化碳、氢气、甲烷及水蒸气等。煤的气化反应过程比较复杂,在气化炉内先后或同时发生氧化燃烧、还原、转化等反应(见煤的气化)。

(3) 部分氧化法 是以烃类为原料制取含氢气体的方法之一^[29~32]。烃类与水蒸气反应可制得氢气。该反应为一强吸热反应,反应所需热量采用由燃烧部分原料供给,故称之为部分氧化法。烃类原料选择范围十分广泛,从天然气(CH₄)到石油炼制过程中所得重质渣油均能适用。当以天然气为原料时,加入不足量的氧气,使部分甲烷燃烧为CO₂和H₂,并放出大量的热。



在高温及水蒸气存在下,CO₂及水蒸气可与未燃烧的CH₄反应,得到主要产物为CO及H₂,燃烧所得CO₂量不多。反应均为强吸热反应。

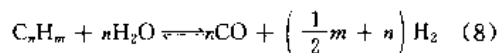
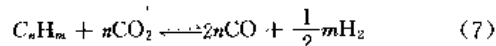
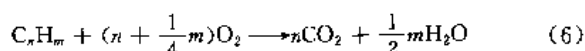


为防止反应过程中碳的析出,需补加入一定量的水蒸气。天然气部分氧化法可以在有催化剂存在下进行,也可以不用催化剂。两种方法如表6所示。天然气、气态烃为原料采用部分氧化法一般是因为原料中高含S或烯烃不宜采用水蒸气催化重整法或当要求得到气体中CO含量较高。

表6 非催化部分氧化法与催化部分氧化法比较

项 目	非催化部分氧化法	催化部分氧化法
催化剂	不用	镍催化剂
原料要求	不严格	需预先脱S
反应温度,℃	1300~1400	900~1000
反应压力,MPa	3.0	3.0
反应器型式	自热绝热式	自热绝热式
反应产物组成,%(体积)		
CO ₂	5.0	7.5
CO	42.5	25.5
H ₂	52.0	67.0
CH ₄	0.5	<0.5

以重油为原料时,部分氧化反应可用下述反应表示:



反应(6)为强放热反应,反应(7)、(8)为强吸热反应。反应主要产物为CO及H₂,反应温度为1200~1370℃,压力3.2~8.3MPa,不用催化剂。1t原料加入水蒸气量约400~500kg。水蒸气同时也可以缓冲炉温及抑制炭的生成。工业上采用此法最终制得氢气,尚需以下几个过程,如空气分离设备提供部分氧化法所需氧气,部分氧化法粗产物的净化(脱炭黑、脱酸性气体),一氧化碳转化及脱除等过程。

(4) 轻烃水蒸气转化法 反应是在有催化剂存在下进行的,烃类与水蒸气反应生成CO及H₂。所用原料主

要是天然气，亦可用丙烷、丁烷、液化石油气及石脑油。原料轻对反应过程有利，但原料价格将较高。主要影响反应的参数是反应温度、压力和水蒸气的配比。由于反应是较强的吸热反应，故提高温度可使平衡常数增大，反应趋于完全，压力升高会降低平衡转化率，但由于原料天然气是在压力下，且反应产物的后加工利用也需在加压下进行，在转化前将原料气加压比转化后再加压经济上更有利，因此采用加压操作。增加水蒸气的配比可以提高转化率，同时还可以防止或减少催化剂上积炭。合适的反应条件为：温度 800~900℃；反应压力 1.5~3.0MPa；水蒸气与原料气摩尔比为 2.5~6。所得转化反应气体的组成：甲烷 10%（体积），一氧化碳 10%，二氧化碳 10%，氢气 69%，氮气 1%。采用的催化剂一般为镍催化剂，含 15~25% 的 NiO，以硅酸铝为载体。在反应前将 NiO 还原为金属镍。原料中的硫含量有严格的限制，以免使催化剂中毒失活^[33]。采用催化加氢脱硫及固体氧化锌脱硫剂除去硫化氢及有机硫，使总含硫量降到 0.5ppm 以下。除硫化物外原料中的氯化物、重金属也会引起催化剂中毒。当原料较重时，如重于石脑油，则往往采用非镍催化剂^[34]，如锑、铝及钙的氧化物，有助于改善结炭及抗硫性能。转化反应温度高，出口气体中甲烷含量较高，尚需经过二次转化。一种以天然气为原料，催化重整法制取氢气的工艺流程见图 1。表 7 列出了图 1 中各物料流的组成及流量。

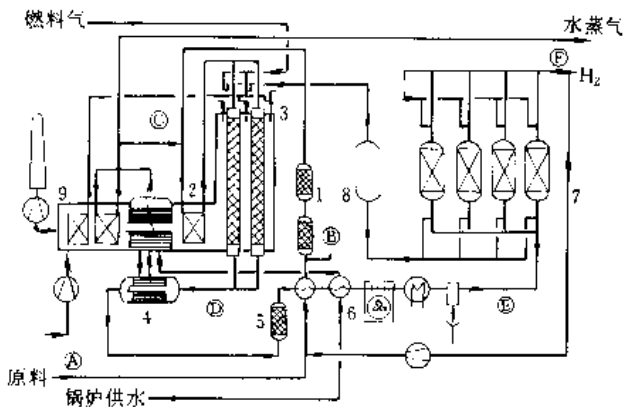


图 1 天然气催化重整法制取氢气的工艺流程
1—预脱硫；2—预热；3—重整反应器；
4—废热锅炉；5—CO 转化；6—产物冷却；
7—变压吸附；8—尾气（作燃料用）缓冲罐；
9—回收热量（空气预热和水蒸气过热）；
A~E—物料流

催化重整反应条件：反应温度 850℃，副产水蒸气（3.0MPa，255℃）4700kg/h，产氢量（STP）5000m³/h。

（5）炼油厂及石油化工厂副产氢气 在石油炼制过程中副产炼厂气含有氢气组分。炼厂气来源于各石油加

工过程，如催化裂化、热裂化、焦化、加氢裂化及催化重整等过程。不同来源的炼厂气其组成各异，其中氢含量也不相同。如催化重整（亦称铂重整）气体中含氢量很高，是炼油厂提供氢气的重要来源。如表 8 所示。

表 7 天然气催化重整制氢气的物流组成及流量

项 目	原料	脱硫前	入重整 反应器	出重整 反应器	变压 吸附	氢气
物料流组成 %（体积）	①	②	③	④	⑤	⑥
H ₂	0	4.8	1.1	51.9	74.6	99.99
N ₂	1	1	0.3	0.2	0.25	0.01
CO	0	0	0	10.7	5.3	0
CO ₂	0.5	0.5	0.1	5.1	14.8	0
CH ₄	95	90.4	26.1	3.8	4.9	0
C ₂	3.5	3.3	1.0	0	0	0
H ₂ O	0	0	71.4	28.3	0.15	0
温度，℃	20	390	520	850	20	20
压力，MPa	2.0	1.9	1.9	1.7	1.6	1.5
流量，m ³ /h	2160	2070	7160	10450	8180	5000

注：①、②、③、④、⑤、⑥均为图 1 中所表示的物流。

表 8 各种炼油加工过程中气体组成

炼油过程	催化 重整	催化 裂化	加氢 裂化	加氢 精制	焦化	热裂化
气体组成 %（重量）						
氢气	15.4	0.1	1.4	3.0	0.6	0.4
甲烷	9.0	3.2	21.8	24.0	35.6	14.7
乙烷	20.0	4.1	4.4	70.0	20.7	22.8
乙烯		2.8			2.7	4.4
丙烷	27.7	7.3	15.3	3.0	13.4	20.5
丙烯		20.2			5.1	14.8
丁烷	27.9	22.9	57.1		5.6	10.8
丁烯		30.5			3.8	4.2
其他		8.9			12.5	7.4

催化重整反应一般是以石脑油馏分为原料生产高辛烷值汽油或生产芳烃。其化学反应中包括了环烷烃脱氢及烷烃脱氢环化等主要反应。因此在生成芳烃产物的同时得到大量的氢气。催化重整催化剂的金属组分主要为铂，也有双金属、多金属催化剂。反应温度 480~500℃，反应压力为 1~3MPa。由于反应是吸热反应，因此采用多段绝热式反应器，多个反应器串联，段间有加热炉提供热量。反应过程中会生成焦炭，使催化剂失活，需经过再生后才能使用，可以采用连续再生的方法。

石油化工厂某些生产过程也副产氢气。如烃类高温裂解生产乙烯、丙烯等产品时得到大量氢气。烃类裂解过程是石油化工的重要基础，大型的烃类裂解装置生产能

力可高达700kt/a乙烯,因此副产氢气量也是可观的。不同的烃类高温裂解原料及不同的反应条件,所得气体组成亦不相同。常用的裂解原料为乙烷、石脑油及轻柴油。在裂解炉中短停留时间反应,得到的气体组成如表9所示。

表9 不同裂解原料的裂解气组成,%(体积)

裂解气组成	乙 烷	石脑油	轻柴油
氢气	32	16	10
甲烷	5	32	30
乙烯	32	32	32
乙烷	28	5	6
丙烯	1	11	16
丙烷	1	1	1
其他	1	3	5

为从裂解气中得到乙烯、丙烯产品,采用深冷分离方法。在此分离过程中,从脱甲烷塔顶可得到富含氢气的甲烷和氢气混合物,再经过变压吸附则可得到高纯度氢气产品。

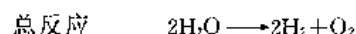
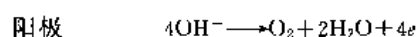
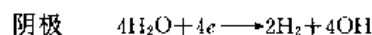
采用高温裂解法及电弧法由天然气制造乙炔时亦副产大量的氢气。如以甲烷为原料采用高温裂解法制取乙炔时的气体组成为:氢气56.5%(体积)、乙炔7.5%、甲烷5.8%、一氧化碳25.8%及二氧化碳4.4%。1t原料可副产氢气(STP)1460m³。

4.1.2. 由水制氢

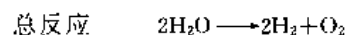
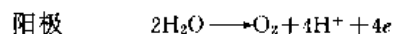
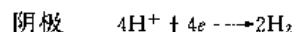
(1) 水电解法 水电解制氢的方法早已成熟。第一个大型电解水装置1927年在挪威建成。到1945年电解装置的生产能力(STP)达到33000m³/h。该法有很多优点,

但电耗大,限制了其发展,只有当有廉价电力供应时,水电解制氢方法是可取的。目前大约有5%的氢气是用水电解方法制得的。有的小型化工厂需氢量不大,则采用电解法制氢较为方便。

a. 反应原理 水电解反应是在电解槽中进行,电解槽内充满电解质,用隔膜将电解槽分为阳极室和阴极室,各室分别置有电极。由于水的导电性能很小,故用加入电解质的水溶液作为电解液。当在一定电压下电流从电极间通过时,则在阴极上产生氢气,在阳极上产生氧气,从而达到水的电解。当使用碱性电解液时(如KOH),其反应为:



当使用酸性电解质时(如H₂SO₄),其反应为:



工业上电解水电压一般在1.65~2.2V之间,电流密度100~200mA/cm²,电解制氢效率约在70~80%。较典型的水电解槽的工作条件为温度70~90℃,压力为常压,电解槽电压1.85~2.05V,耗电量为4~5kW·h/m³H₂(STP)。

b. 水电解槽的结构 见电化学生产过程。

c. 水电解制氢工艺 电解槽是电解水制氢装置的核心部分。但欲正常操作得到氢气产品尚需有其他部分相配合,如原料水的净化、电源的供给、电解液的循环及粗产品氢气的处理精制压缩等工序。图2为水电解制氢

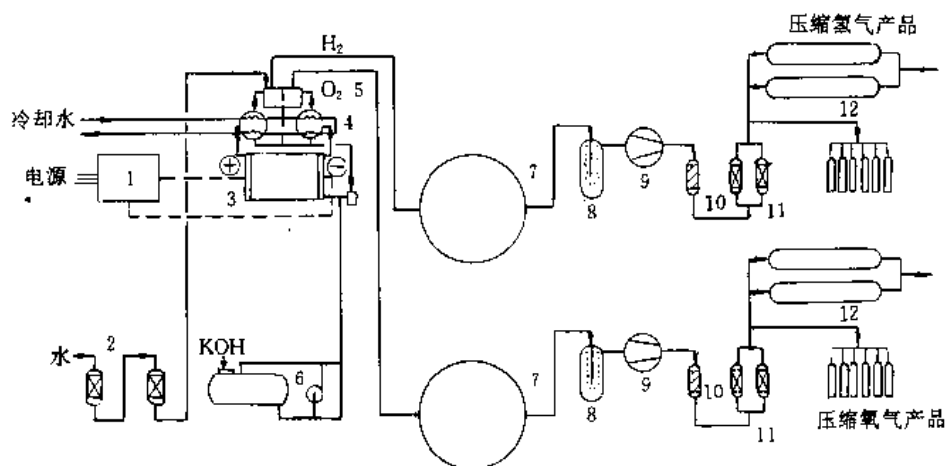


图2 水电解制氢的工艺流程

1—整流装置; 2—离子净化器; 3—电解槽; 4—气体分离及冷却设备; 5—气体洗涤塔; 6—电解液贮罐; 7—气罐;
8—过滤器; 9—压缩机; 10—气体精制塔; 11—干燥; 12—高压氢气氧气贮存及装瓶

的工艺流程。电解水过程中水的耗量(包括蒸发损失)约为 $0.805\text{L}/\text{m}^3\text{H}_2$ 。原料水必须经过严格的净化,避免杂质的积累对电极带来不良影响,采用离子交换法处理。产品氢气的净化则根据对其要求而定,可以用一般冷凝脱水,如要求高纯度氢气则进一步采用催化脱氧、吸附干燥等过程加工处理。

d. 水电解方法的新发展 为提高电解制氢的效率,降低电耗,相继开发了各种新的工艺及优化电解过程的条件^[35,36]。如固体高分子电解质(SPE)电解工艺^[37,38]和高温水蒸气电解工艺。固体电解质电解槽装置水分解机理如图3所示。此类电解槽体积小,不必再有液态电解液系统。目前开发研究的该类电解槽其电流密度可达 $20000\text{A}/\text{cm}^2$,电解槽操作温度为 150°C 。

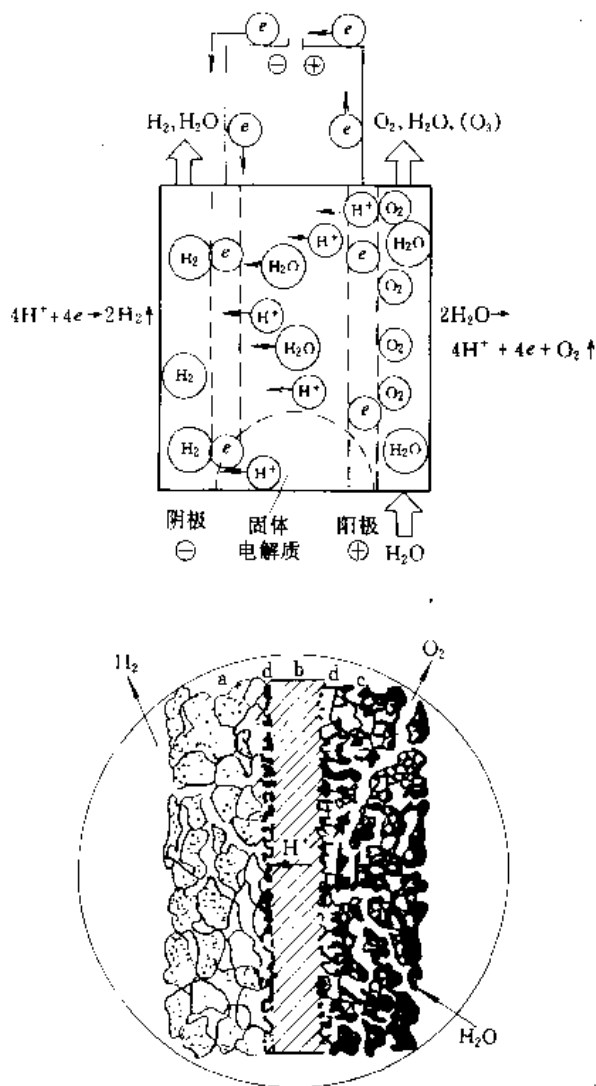


图3 固体电解质电解槽装置水分解机理示意图

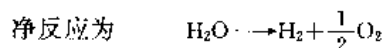
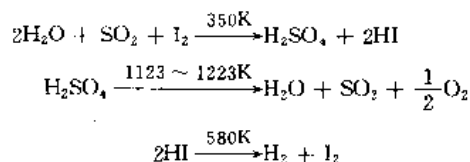
a—多孔阴极集流器; b—固体电解质膜;
c—多孔阳极集流器; d—金属催化剂

高温水蒸气电解工艺采用高温水蒸气电解,提高电

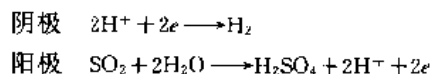
解槽工作温度,在一定的电流密度条件下降低电解槽电压,从而提高制氢效率。此种电解槽的工艺条件为电压 1.3V ,电流密度 $4000\text{A}/\text{m}^2$,反应温度 900°C ,电耗约为 $3\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\text{H}_2$ (STP),目前尚处于开发研究阶段^[39,40]。

(2) 氯化钠电解法 氯碱生产过程得到氢氧化钠及氯气产品的同时副产氢气(见电化学生产过程)。

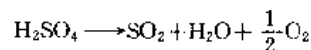
(3) 热化学循环法及混合循环法 由水直接加热分解得到氢气需要几千℃的高温,维持这样苛刻的条件很困难,也难以找到能耐超高温的设备材料。60年代Funk和Reinston根据化学热力学原理证明用几个化学反应构成一个循环可使水的热分解温度降低^[41],这种循环称为分解水制氢的热化学循环。此种制氢方法的一个重要特性指标就是其制氢效率按热力学原理高于电解制氢效率。如美国通用原子能公司(GA公司)提出的硫-碘热化学制氢循环^[42],循环由以下几步反应所组成:



硫-碘热化学制氢循环的简化原理流程如图4所示。又如日本开发的Br、Fe、Ca系统亦称UT-3热化学制氢循环已在实验室连续运转成功^[43,44]。其制氢效率及成本可与电解水制氢方法相竞争,亦已引起人们的兴趣。为简化工艺流程减少循环步骤,对热化学循环中较难进行的反应采用电解方法,这种包含有电解反应的循环称混合热化学循环或简称混合循环^[45]。如美国Westinghouse公司的硫循环,它由二步反应组成,第一步为在低温下的电化学反应:



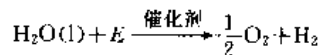
第二步为高温化学反应,是阳极生成硫酸的分解反应:



反应温度 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$,并用 Fe_2O_3 、 CuO 、 Pt-TiO_2 、 Pt-SiO_2 等为催化剂以加速反应。

目前热化学循环或混合循环法分解水制氢方法尚处于研究开发阶段,但有发展前景,广为从事制氢研究工作者所重视。

(4) 光解法 利用光照入射光的能量使水分子分解产生氢气。光解水制氢时,吸收的光应提供足以使水分子键断裂所需的能量,水光解的化学反应式为:



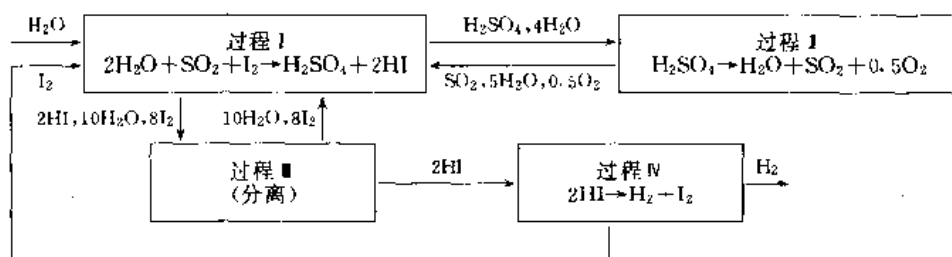


图 4 硫-碘热化学制氢循环简化流程

其中 E 为被吸收的光能, $E = h\nu$, h 为普朗克常数, ν 为光子所具的频率。对于太阳光并非全部的辐射光都具有足以使水光解的能量, 只有紫外光才具有足够使水分解的能量。光催化剂的作用是帮助水吸收足够的入射光能, 尽量利用宽广的太阳光谱的入射能量, 而光催化剂本身在制氢循环中理论上并不消耗, 因此对光催化剂主要要求应具有高的光吸收率并能产生较多的量子数和具有宽广的光谱活化率。目前研究较多是采用半导体为元件的光化学电池分解水制氢反应。当光电元件受到光照时, 它会产生电动势, 具有供化学反应进行的电位差。如当 n 型半导体 TiO_2 催化剂薄片作阳极, Pt 作阴极, 两电极置于电解液中, 并用多孔薄膜隔开, 构成光化学电池。当光照阳极时则产生光生电势和光生电流, 水被分解在阳极产生氧气, 在阴极产生氢气。光催化分解水反应也可用金属半导体颗粒 (如 Rh/SrTiO_3) 悬浮在水中, 光照下分解水制氢, 可称为微多相光催化反应。络合催化法光解水制氢是研究具有对电荷转移功能的络合物, 如 $\text{Ru}(\text{bpy})^{2+}$ 络合物的激发态则具有电子转移功能。为了广泛地吸收利用太阳光的各种光谱, 包括紫外光、可见光及红外光, 并将热能转化为进行化学反应必备的吉伯斯自由能, 提出以光化学反应作为基础反应, 并和热化学电化学反应相结合的混合循环系统, 利用光转换为热能和电能以补足水制氢反应所需的吉伯斯自由能^[46-47]。

(5) 生化法 生化法制氢是利用微生物的产氢功能制取氢气。自然界中有许多种类的光合营养微生物和化能微生物均具有释放氢的能力。微生物产生氢气的机理研究认为是酶催化反应过程, 如氢化酶固氮酶。属于化能营养微生物是各种发酵类型的一些严格的厌氧菌和兼性厌氧菌。已有利用碳水化合物发酵制氢的研究。光合营养微生物如微型藻类和光合作用细菌, 可利用太阳能光照产氢。圆筒项圈藻在有氧条件下可以产氢, 产氢时间长达数周, 放氢速度达 $30\mu\text{l}/(\text{mg}$ 干细胞物质 $\cdot \text{h})$, 并以水作为电子供体, 是一种理想的产氢途径。大多数光合作用细菌在光照条件下产氢量明显增长, 并可连续产氢, 其电子供体来源于一些还原性基质, 如硫化氢等。也研究了各类工业及生活有机废水和农副产品废料为基质, 进行光合细菌连续培养, 在产氢的同时净化废水, 并获得单细胞

蛋白, 这样一举多得又扩大了还原性基质的来源, 有发展前途。

4.1.3. 其他方法

(1) 铁-汽法制氢 铁-汽法制氢是一个古老的制氢方法。目前又引起人们的兴趣。此过程为水分解的循环过程, 包括了氧化铁的还原反应与水的分解反应, 其原理如图 5 所示。此过程包括 3 个步骤: (a) 还原气体的制备, 即煤的气化过程得到含还原性气体一氧化碳及氢气的煤气; (b) 还原性气体将氧化铁还原; (c) 被还原的氧化铁与水蒸气反应得到产品氢气, 同时被还原的氧化铁又被氧化再生。此循环过程可以采用连续操作并将制氢装置与热电厂相结合^[48], 图 6 为联合装置的原理流程图。

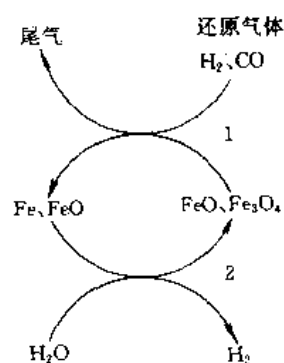


图 5 铁-汽法制氢原理图

1—氧化铁还原反应; 2—水分解反应

根据上述相同的原理亦有研究采用 $\text{Zn}-\text{ZnO}$ 及 $\text{Sn}-\text{SnO}_2$ 氧化还原系统的制氢方法。

(2) 氨分解制氢 氨加热时很容易分解为氢气和氮气。此反应为吸热反应, 高温低压对分解反应有利。当有镍或铁催化剂存在时反应速度加快。1kg 氨分解可得 1.97m^3 氢气 (STP) 及 0.66m^3 氮气。残留未分解的氨一般小于 500ppm, 残留氨量与反应条件有关。工业上一般采用 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 之间。反应供热可以采用外加热法, 也可以采用自热法, 燃烧部分氢气供热或在催化分解氨之前预燃部分氨。此时得到的产物中氢气约占 50%, 其他

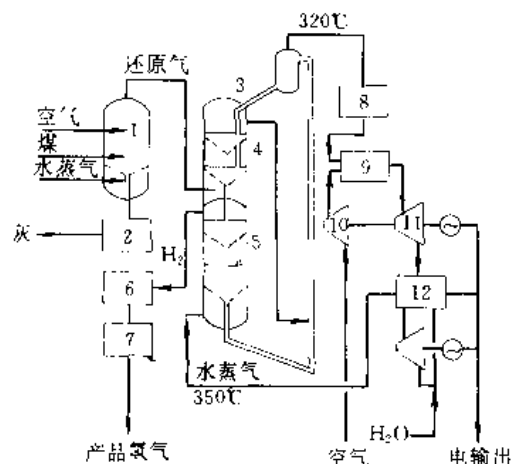


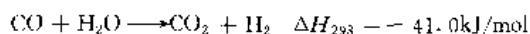
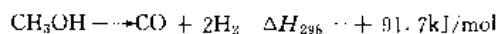
图6 铁-汽法连续制氢与热电联合装置原理流程

- 1—还原性气体制造；2—出灰装置；3—铁-汽系统；
4—还原段；5—氧化段；6—废热回收；7—脱硫；
8—除灰；9—燃烧器；10—空气压缩；11—燃气透平；
12—蒸汽发生及蒸汽透平

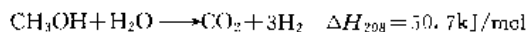
还有燃烧产物及水蒸气。使用空气进行无碳燃烧，产物中不含二氧化碳及一氧化碳。得到的氢氮混合气体不必进行再处理加工，可用在金属冶炼时保护表面不被氧化，或用于催化法除去气体中的氧。如要求将氢气进一步提纯，在小型装置中可以采用变压吸附法或金属氢化物法提纯。由于氨分解可以立即得到氢气，因此考虑将氨作为一种氢的载体进行氢的储存及运输。液氨含氢量为17.8%（重量），该值比相同体积下的液氢尚多50%^[49]。

（3）甲醇分解制氢 甲醇分解得到一氧化碳和氢气，即合成甲醇的逆反应。该吸热分解反应在无催化剂存在时反应温度将大于700℃，当有催化剂存在时反应温度为300~450℃，所用催化剂为铜镍或钨铬合金，氢

气产率很高，其反应如下：



总反应为：



反应条件为压力0.7~3MPa，水蒸气与甲醇摩尔比为0.65~1.5，过量水蒸气可减少反应时结炭，文献[50~52]对反应的热力学、动力学及催化剂等方面进行了研究。

甲醇分解制氢工艺一般用于中小型规模制氢装置，也可以用在汽车上，产氢量1~2000m³/h。其产物的提纯包括洗涤除去二氧化碳及变压吸附等过程，如要求得到高纯氢也可采用钯银合金膜分离脱除微量杂质，图7为小型甲醇分解制氢装置流程，产氢量为50m³/h，反应压力1.4MPa。在德国柏林城市煤气供应系统中，当高峰用气时，可用甲醇分解法补充其不足，甲醇分解得到一氧化碳，进一步甲烷化反应，提高气体组成中甲烷含量和煤气热值。得到气体组成为（按体积计）：氢气50%，甲烷25%，二氧化碳20%，一氧化碳4%，其他1%。此法与石脑油重整制气相比投资及操作费用均低^[53]。

（4）硫化氢分解制氢 硫化氢是氢气的一个潜在资源。大量天然气中含硫化氢有时高达90%。合成气、炼厂气净化处理时也有大量硫化氢。目前采用的方法仅限于净化气体回收硫黄。由于H—S键能为344kJ/mol（82.3kcal/mol），远小于H—O键能428.0kJ/mol（102.3kcal/mol），因此分解H₂S是较为容易的。可采用的方法也很多，如热解法、光解法、直接电解法及间接电解法，目前尚处于研究开发阶段。硫化氢分解反应为吸热反应，温度低于1800K时热力学分析是不适宜的。曾进行各种催化剂分解硫化氢的研究，如用硫化钨催化剂反应温度为800℃，用过渡金属硫化物为催化剂温度为500~800℃^[54]，但一般氢气产率均较低。为了克服热力

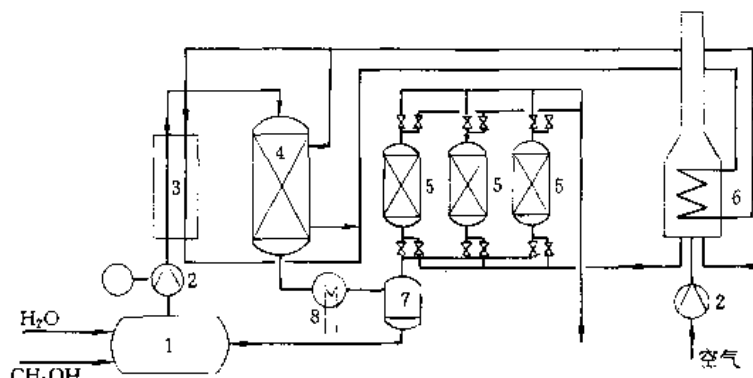
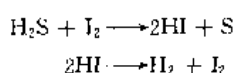


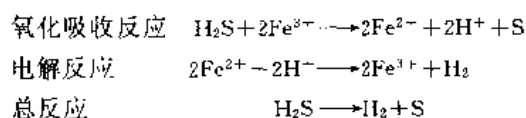
图7 甲醇分解制氢流程

- 1—甲醇、水贮槽；2—泵；3—预热器；4—分解反应器；
5—吸附罐；6—导热液加热器；7—凝液贮罐；8—冷却器

学的制约亦曾研究采用循环过程由硫化氢分解得到氢气及硫黄^[51], 其反应为:



或采用移动平衡的方法将反应产物中氢或硫及时除去, 有利分解反应的进行^[56]。另一方法是采用两步法, 将电解与氧化吸收相结合, 即间接电解法, 同时得到氢气及硫黄, 此法已在实验室取得成果, 正进行中试^[57,58]。其反应为:



该方法反应条件温和, 电解过程耗电量远小于水电解过程耗电量。

4.2. 氢气提纯

由各种方法制得的氢气中含有各种其他组分, 如二氧化碳、一氧化碳、氧气、氮气、甲烷和水分等。根据氢气的用途及对纯度的要求可采取各种方法进行提纯或净化。这些方法有深冷分离法、吸附法、膜分离法及金属氢化物法等。

4.2.1. 深冷分离法

氢气与其他组分的沸点相差很大, 因此可利用此性质将其分离提纯。常见组分的沸点列入表 10。采用深冷分离(低温精馏)的方法, 可以得到纯度高的氢气, 同时也得到纯度高的其他组分。有关氢气与其他组分形成二

元组分或多组分混合物的性质是进行分离计算的基础, 可参考有关资料^[59]。气体的液化过程是进行低温精馏的重要组成部分, 气体液化的致冷方法一般采用的有致冷剂(可以是含氢原料气或尾气)经节流减压降温、致冷剂经膨胀机减压降温及利用外界其他致冷系统将欲分离原料降温冷却冷凝, 上述 3 种方法也可以相互配合使用。深冷分离方法提纯氢气, 纯度可达 90~98%, 原料气中氢含量在 30~80% 为宜。在石油化工厂裂解气分离生产乙烯过程及炼油厂合成氨厂的尾气处理等过程广为采用。进行深冷分离前必须经过预处理, 如脱除二氧化碳、硫化氢、水分及高分子烃类等, 否则会影响分离过程的正常运转。深冷分离法也包括采用低温吸收的方法(物理吸收), 用以分离净化提纯气体, 如合成氨生产中为提供纯氢气和氮气, 采用液氮洗涤法^[60], 以脱除对合成氨催化剂有害的一氧化碳组分, 同时其他惰性组分如甲烷、氩气亦脱除, 从而省去了甲烷化脱除一氧化碳过程。液氮洗涤塔采用氮减压致冷。又如在从氢气和一氧化碳合成尾气中回收氢气, 采用甲烷洗涤塔^[61]。甲烷洗涤不但可得到纯氢, 同时也可再进一步加工, 从尾气中得到纯一氧化碳。甲烷洗涤法亦可应用在炼油厂、煤加氢液化厂尾气中回收氢气。低温吸收分离方法亦可采用其他吸收剂如乙烯、丙烷等烃类。用氢为吸收剂则可以得到稀有气体氦气^[62]。

4.2.2. 变压吸附法

变压吸附(PSA)是利用某种吸附剂对混合气体中一組分的平衡吸附量随分压升高而增加的特性, 进行加压吸附减压脱附的操作方法。吸附是放热过程, 脱附是吸热过程。但由于被吸附组分的浓度不大, 吸附热和脱附热均不大, 因此变压吸附可视为等温过程。变压吸附一般均在常温下操作, 不需供热, 只有升压降压过程, 故循环周期短。如氢气和一氧化碳混合气体, 用分子筛为吸附剂, 一氧化碳很容易吸附达到吸附平衡, 氢气则通过吸附剂流出吸附器, 从而达到提纯的目的。当吸附剂达到饱和吸附后, 则可减压脱附并用氢气吹扫, 一氧化碳则被排出, 吸附剂得到再生。如此循环操作。一氧化碳在分子筛上的等温吸附曲线如图 8 所示。吸附器的大小, 其传质区的长度, 决定于混合气体中欲除去组分的浓度、要求提纯组分的浓度及吸附动力学影响。实际的变压吸附装置是采用多床吸附。图 9 为六床变压吸附提纯氢气的装置。各吸附器分别处于不同的操作阶段。从整体上纯氢在吸附压力下连续流出, 尾气的排出亦为连续, 由于有缓冲容器, 可使排出气体的组成及压力保持不变, 排出的尾气可作工业燃料。变压吸附的收率定义为纯氢气量与原料气中氢气量之比, 一般可达到 70~90%。由于设计制造吸附器的大小受一定限制, 因此扩大原料处理量时可采用多床串联。开发的多床工艺可由 10~12 个吸附器组

表 10 常压下氢气及其他组分的沸点

组 分	沸 点 (101.3kPa)	
	K	℃
He	4.23	-268.9
H ₂	20.4	-252.8
N ₂	77.3	-195.9
O ₂	90.2	-183.0
CO	81.6	-191.5
H ₂ O	373.2	100.0
H ₂ S	212.9	-60.3
SO ₂	263.2	-10.3
CO ₂	194.7	-78.5
NH ₃	239.8	-33.4
CH ₄	111.7	-161.5
C ₂ H ₆	184.6	-88.6
C ₂ H ₄	169.5	-103.7
C ₃ H ₈	231.1	-42.1

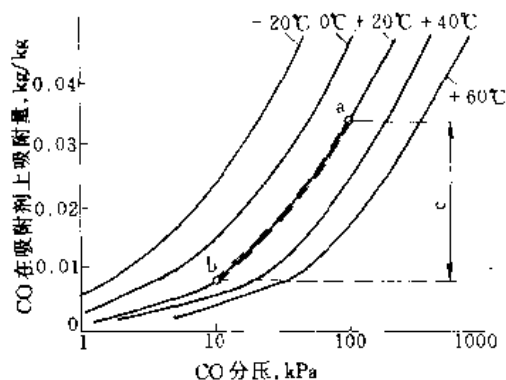


图8 一氧化碳在分子筛上的吸附等温线
a—吸附；b—脱附；c—吸附容量

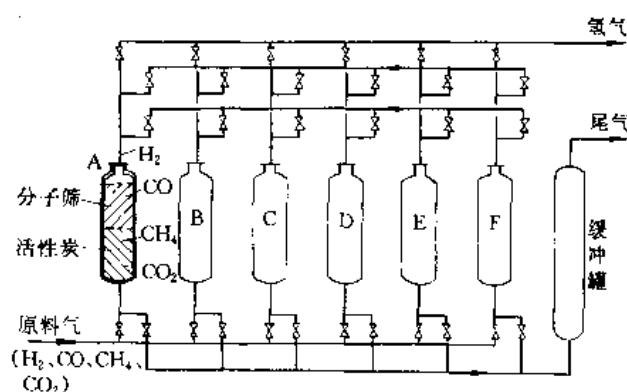


图9 六床变压吸附提纯氢气的装置

A	B	C
吸附	加压	缓冲
原料气压力下通过，氢气提纯	逆向升压准备吸附	逆向减压得到部分尾气
D	E	F
吹扫	减压	减压
逆向吹扫得到部分尾气	顺向减压	顺向减压

成，处理量 (STP) 可达 $100000\text{m}^3/\text{h}$ ，所得到氢气纯度达到 99.95%，收率达 86.0%。影响收率的因素有：(a) 原料气的组成，原料气中氢气浓度应大于 50%；(b) 原料气压力与吹扫压力之比；(c) 要求达到的氢气纯度；(d) 原料气中所含杂质的性质；(e) 原料气的温度，低温对吸附过程有利，但应避免有液体出现而损坏吸附剂。由于采用多个吸附器的切换操作，因此过程的自动化控制是十分重要的。变压吸附法在处理炼油厂尾气以回收氢气、焦炉气净化、合成甲醇及合成氨尾气处理等方面均有应用^[63]。

中国变压吸附技术已广泛应用在工业装置上^[64]，已建成大小不同生产规模的装置百余座。如焦炉气提纯氢，氢气强度可达 99.995%，由水煤气提纯氢气的装置生产

规模可达 $10000\text{m}^3/\text{h}$ 。

4.2.3 变温吸附法

变温吸附是利用吸附剂的平衡吸附量随温度升高而降低的特性，采用常温吸附、升温脱附的操作方法。吸附反应器采用轮流切换的流程，流程中一个反应器进行吸附时，则另一个进行脱附反应。除吸附和脱附外，整个变温吸附操作中还包括对脱附后的吸附剂进行干燥、冷却等辅助环节。变温吸附法往往用在脱除氢气中的某些杂质，如从富含氢的气体中脱除二氧化碳等组分，采用 5A 分子筛为吸附剂。

不同方法制取的含氢气体中往往含有各种杂质组分，在进行低温精馏分离之前，必须将杂质脱除，否则将在换热分离设备中沉积而影响正常操作，如采用部分氧化法及轻烃水蒸气转化法制得的合成气中含有二氧化碳和水分；炼厂气中含有烃类；焦炉气中含有苯、甲苯及其他芳烃等以及气体中的含硫化合物，如硫化氢及 COS 等。当上述杂质的浓度较高时则首先采用冷凝和吸收的方法处理，最后再采用变温吸附法精制。又如用水电解方法制取氢气时，往往含有水及氧气，氧经过催化氧化法使之变成水，然后用冷凝的方法和变温吸附法脱除。

4.2.4 膜分离法

利用混合气体中各组分对膜的渗透率的差别，可以将混合气体中各组分分离。渗透率是指物质在单位推动力梯度作用下，在单位时间内经过单位膜面积的透过量。膜分离法广泛用于气体、液体、溶液与微粒及不同浓度的物质的分离，利用分压差、压力差、浓度差及电位差等为推动力，是一传质分离过程^[65,66]。

分离氢气使用的膜有金属膜及高分子聚合物膜。钯、钯银合金及钯铈上金属合金对氢气有很高的渗透率。钯银合金组分中银为 23% (重量)，在合适的操作条件如 350°C 、氢压 2MPa 时，可使氢渗透率达到最高，并有利于膜的长期使用。氢通过膜后压力大幅度下降，纯度提高，杂质及水分可小于 0.5ppm ^[67]。此种方法一般用在小型或可移动式的精制氢气装置，其主要部件为钯银合金制成的同心圆管状体。金属膜分离提纯氢气的方法尚未在工业装置上使用。

高分子聚合物膜提纯氢气是近年发展的新技术，通常采用醋酸纤维、芳香族聚酰胺及聚砜等高分子材料制成膜，膜的性能应具有高渗透率、高选择性、强度高、阻力降小及化学热稳定性等。用于分离氢气的多孔膜中有非对称膜和复合膜。非对称膜的膜体分为表皮层和支撑层，表皮层质地致密，厚度要薄，应小于 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ ，它决定膜的选择性和渗透性能；支撑层具有多孔结构，它提供必要的机械强度。膜的结构可通过调节铸膜液组成和凝胶形成条件予以控制。复合膜是以多孔膜为支撑层覆

表 11 不同原料气采用膜分离法回收提纯氢气的比较

原料气来源	组成		操作压力 MPa	分离后 H ₂ , %	原料气预处理要求
	H ₂ , %	其他组分			
合成氨尾气	60	N ₂ , CH ₄ , Ar, NH ₃ 等	1.3~0	85	水洗, 要求 NH ₃ 小于 200ppm
合成甲醇尾气	58	CO, CO ₂ , N ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH, H ₂ O	5.0	80	水洗, 要求 CH ₃ OH 小于 100ppm
炼油厂催化重整尾气	70~80	CH ₄ , 烷烃、芳烃	3.0~5.0	95	脱油, 脱除 C ₂ ~C ₆ , 芳烃小于 50ppm
炼油厂催化裂化尾气	10~30	N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , 烃类	0.7~1.4	60~80	压缩, 脱除烃类

以极薄的表皮层, 可以制成片状、管状和中空纤维状。中空纤维状膜其膜面积可达 $9000\text{m}^2/\text{m}^3$ [68, 69]。采用以聚砜为材料的非对称中空纤维膜, 上万根中空纤维膜管组成一组, 类似管壳式换热器结构, 直径为 100 或 200mm, 高度为 3~6m [70]。分离提纯氢气时, 原料气中必须预先脱除 NH₃、H₂S 及 CH₃OH 等杂质。过程操作压力为 15MPa, 温度为 100℃。其净化纯度及氢的回收率与中空纤维膜管内外分压差及原料气、渗余气的组成有关。相同的分压差, 原料气组成与氢气纯度及回收率的关系如图 10 所示。膜分离法已应用在合成氨、合成甲醇及炼油厂等工业生产中, 从尾气中回收氢气。如 H 产 545t 合成氨工厂, 采用此技术可回收 90% 的氢气, 从而增产合成氨 5% [71]。

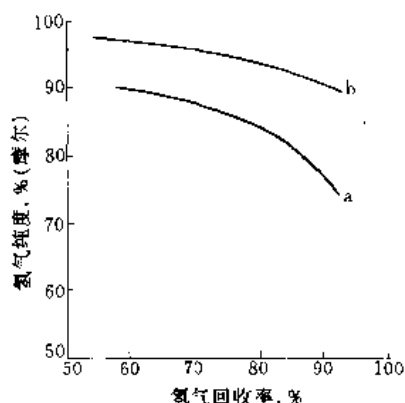


图 10 原料气组成与氢气纯度及回收率的关系

a—原料气组成含 H₂ 63%（体积）；b—原料气组成含 H₂ 86%（体积）

表 11 为不同原料气采用膜分离法回收提纯氢气的比较。

4.2.5. 金属氢化物分离法

金属或合金与氢反应后以金属氢化物的形式储存氢气。当金属氢化物加热后又能将氢气释放出来, 利用此种性能可以有效地提纯氢气 [72]。具有此种吸放氢的金属一般以过渡金属为多。最广泛应用的储氢合金有三大类:

稀土系列、钛系列及镁系列。如采用 LaNi₅、TiMn_{1.5} 等合金精制氢气, 可以得到 99.9999% 的高纯氢气, 供半导体生产用, 原料氢气中含有 10~100ppm 的 O₂、N₂、CO、CO₂、CH₄ 及水分等杂质。在常温下, 0.8MPa 压力通入充填有吸氢合金的金属罐中, 则有选择地将氢吸入合金层, 此为吸氢过程。将被浓缩未能反应的杂质排出系统。在放氢过程时则根据金属的性质将金属氧化物合金层加热或减压即可得到高纯度的氢气。此种方法的优点是极大地减小了储氢空间, 安全性好, 精制提纯效率高。一般的储氢方式当出现泄漏时将引起大量排放而不安全, 而储氢合金因氢释放是吸热反应, 因此吸氢合金对泄漏有自我保护机能。在应用过程中应防止金属被粉碎及杂质气体组分吸附在金属上造成中毒失活。目前金属氢化物分离法已在生产装置上应用 [73, 74]。

4.3. 液氢制造

当氢气作为能源利用时, 往往将氢液化为液态氢。液氢为一种优质高能燃料, 在空间技术中得到广泛应用, 液氢作为飞机及汽车燃料亦在试验中。氢的沸点在 101.3kPa 压力下为 20.39K, 因此液化氢气将消耗大量能量及要求有特殊设备及材料。但液氢较气态氢在贮存及运输时均有优点, 故仍为研究能源工作者所重视。

4.3.1. 原理

氢气液化时必须使其达到冷凝点的温度, 可以采用外界致冷的方法, 如用液氮冷却或磁致冷, 亦可采用自身不可逆减压膨胀或等熵膨胀致冷的方法。采用在透平膨胀机等熵膨胀减压, 理论上可降到任何低温, 但由于技术上的原因, 如透平膨胀机在低温度下效率降低, 因此只能将氢气冷到 25K 以上。采用强磁场作用在一磁性物质可以引起物质内部结构的改变而导至温度的改变, 因此在深冷过程中采用磁致冷的方法。在氢的液化过程磁致冷采用的磁性物为稀土元素及其化合物或合金, 其中钆 (Gd) 元素最适用于氢气致冷 [75, 76]。

氢气液化所采用的循环过程, 理论上耗能最小的是卡诺循环, 由气态氢气 (25℃, 0.1MPa) 液化得到液氢 *p*-H₂ (0.1MPa), 其能耗为 14.23kJ/g。一般气态氢在 25℃ 时正氢 (*o*-H₂) 与仲氢 (*p*-H₂) 之摩尔比为 0.75:

0.25。在液氢时沸点下正氢仲氢的平衡线上几乎全部是纯仲氢。正氢仲氢转化为放热反应,其反应热及汽化热值为:

$$\Delta H_{\text{正} \rightarrow \text{仲}}(25\text{K}) = 1.448\text{kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{汽}}(p\text{-H}_2, 25\text{K}) = 0.811\text{kJ/mol}$$

由此可见汽化热值很小,当 o-p 转化速度大时,则在贮存容器中液体很快被汽化^[77]。

在氢气液化过程中设置正氢仲氢转化反应器,促进正氢向仲氢转化。催化剂一般采用在氧化铝上载氧化铁、氢氧化铁及氧化铬。转化温度的确定,应考虑到正氢仲氢平衡组成,采用多阶等温反应器或绝热反应器。

被液化的氢气必须是高纯度的,如含杂质气体则在降温冷却时会有固体析出,破坏正常运转。由电解水得到的氢气需经催化脱氧及吸附干燥脱水。经变压吸附处理的氢气中尚残存少量的氮、甲烷、氩及一氧化碳,需采用在液氮的温度吸附脱除。

4.3.2. 方法

液氢生产装置的生产规模一般不大,在美国有日产液氢 60t 的工厂,主要供应航天燃料。在欧洲有较小规模的液氢生产工厂,日产液氢 5t,亦作为航天燃料或供给其他科学研究所需。大规模的液氢生产厂如日产液氢 250t 的工厂亦在筹建中^[78]。一般小型工厂所采用的工艺流程为 Linde-Hampson 过程^[79,80]。将氢气在较高压力下(12MPa)用液氮进行预冷,然后在低温下的节流膨胀致冷使氢气液化。生产的液氢如不长期贮存而是直接使用,则不必考虑正氢仲氢之间的转化问题。该法工艺流程简单,但能耗较大,包括液氮的消耗在内,其能耗约为 200kJ/g。类似此种工艺亦有采用多段致冷、氢气循环的方法,即氢气经过循环氢气及液氮冷却后,节流膨胀至一定的压力,部分氢气液化,未液化的氢气再压缩循环。其两段 Linde-Hampson 流程如图 11 所示。

中国制造的 YQS-8 型氢气液化设备采用类似工艺^[81],生产液氢 6~8L/h,功率消耗为 27kW,冷却水消耗为 2t/h。要求原料氢气纯度不低于 99.5%,水分不高于 2.5g/m³,氧含量不超过 0.5%。

大型液氢生产工艺的致冷方法不仅采用节流膨胀致冷,并采用透平膨胀机致冷的方法。图 12 为不用液氮致冷,用循环氢经透平膨胀致冷的液氢生产流程^[82]。氢气经压缩后净化处理,用减压后的低温循环氢气作为致冷剂,通过热交换器冷却至约 85K,再通过吸附器脱除微量水分杂质后进一步被冷却到 28K,经节流阀压力由 2.5MPa 降至 0.3MPa,此时约 85%的氢气被液化,并有一小部分循环氢与原料氢并流被冷却至很低温度后节流膨胀致冷,使已有 85%液化的氢气全部液化得到液氢产品。循环氢气经压缩后通过三级透平膨胀机获得低温。

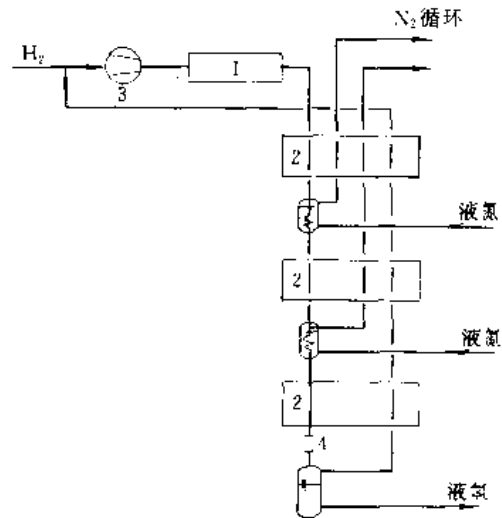


图 11 氢气液化两段 Linde-Hampson 流程图

1—氢气吸附法预精制; 2—换热设备;
3—氢气循环压缩; 4—节流膨胀阀

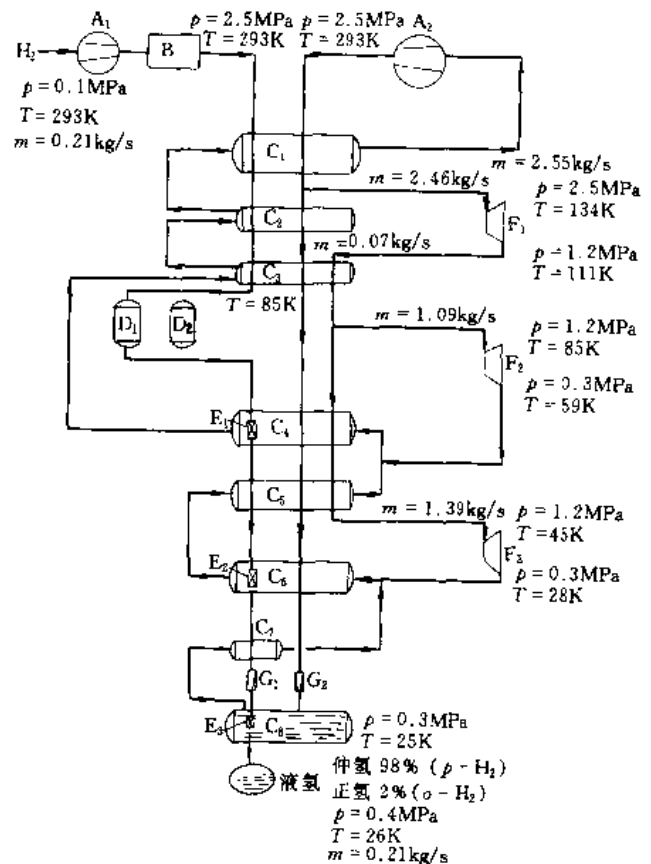


图 12 不用液氮预冷用循环氢致冷的液氢生产流程

A₁, A₂—压缩机; B—净化器; C₁~C₈—热交换器;
D₁, D₂—吸附器; E₁~E₃—正氢仲氢转化器;
F₁~F₃—透平膨胀机; G₁, G₂—节流阀

原料氢气在被冷却的过程中设有多个正氢仲氢转化反应器,转化反应所释放热量亦在换热设备中由循环氢携出。最终液氢产品中仲氢约占 98%。上述过程循环氢气的量约为被致冷的原料氢气量的 12 倍,每生产 1g 液氢能耗约为 60.6kJ。循环氢气压缩能耗约占全部能耗的 40%。为降低循环氢气压缩能耗,可以采用液氮为致冷

剂,或采用多种致冷剂的分段多阶致冷循环的方法,如丙烷、乙烯、甲烷及氮气的多阶致冷系统。但应考虑到设备投资费用等因素。在大型液氢生产装置为降低能耗可采用以下的措施,如用液氮预冷、提高压缩机及透平膨胀机的效率、加强保温减少热损等。

除上述致冷方法外,近年已开发采用磁致冷的方法^[76,83,84]。磁致冷可以达到 1~4K。过程的工作介质是强磁性物,作为一固定床层,而被冷却的氢气则从床层通过,磁场强度要求达到 10T,可以采用超导磁体达到。亦有采用氮气作为循环冷载体的方法,用氮为致冷剂冷却氢气的液化氢气的装置,其效率高,能耗低^[75,80],其流程如图 13 所示。

5. 规格与分析方法

5.1. 规格

一般氢气的纯度与制氢方法有关。采用烃类为制氢原料时,其氢气纯度约为 97~99.5% (体积),其中杂质主要是甲烷、氮气、少量氧气、一氧化碳及二氧化碳,也可能含有氨及硫化氢。采用水电解方法制得的氢气纯度大于 99.5% (体积),其中杂质主要为氧和水分。如要求纯度更高的氢气(半导体工业中要求高纯氢),则可通过各种提纯方法,使总的杂质含量小于 0.1ppm。表 12 列出了各种纯度商业氢气的质量规格。

5.2. 分析方法

氢气的分析一般是先将被测气体中其他含氢的化合物分离,再通过加热的氧化铜使氢转化为水,并对生成的水进行测定。氢气的定量分析也可以直接采用气相色谱法,以热导池作鉴定器,测定含氮气、氧气的氢气及测定组成更为复杂的含氢气体^[85],如含有 He、O₂、H₂S、N₂、CO、CO₂ 及烃类等组分^[86~89]。当氢气中杂质含量很少时,则采用先进行杂质提浓的方法,如低温下硅胶吸附,

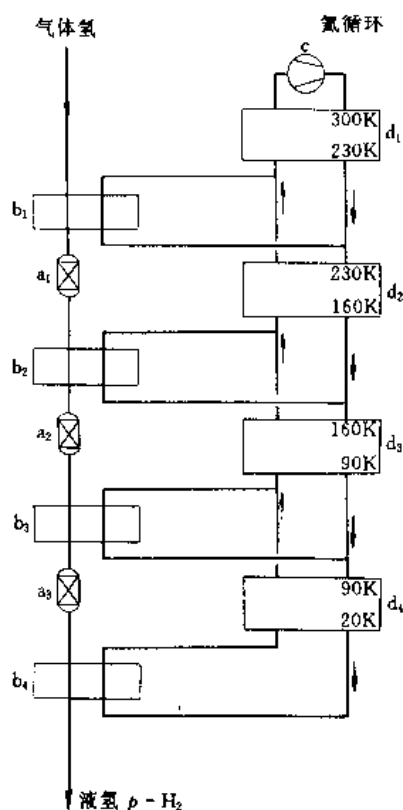


图 13 磁致冷氮循环冷却氢的液化氢气生产流程
a₁~a₄—正氢仲氢转化反应器; b₁~b₄—热交换器;
c—氮气循环压缩机; d₁~d₄—磁致冷发生器

表 12 各种纯度商业氢气的质量规格

氢气纯度指标	商 业 牌 号							
	2.5	3.0	3.8	5.0	5.3	5.6	6.0	6.0 (液氢)
氢气含量, % (体积)	99.5 ^①	99.9	99.98	99.999	99.9993	99.9996	99.9999	99.9999
杂质含量, ppm ≤								
O ₂		50	10	2	2	1	0.5	0.2
N ₂		500	200	3	3	2		0.2
H ₂ O		100	20	5	2	1		0.5
CO								0.1
CO ₂								0.1
C _n H _m				0.5	0.5	0.1	0.1	0.1

① 主要杂质为 O₂、N₂、H₂O。

再经脱附后用色谱分析。如杂质为 CO 及 CO₂ 则先进行甲烷化反应,再用气相色谱检测甲烷含量。测定气体中含有的微量氢含量时,如测定大气中的氢气含量,首先将氢与 HgO 反应,生成汞蒸气,再测定汞蒸气含量,从而确定氢的含量^[90],该法可测定含氢量为 0.5ppm,最小可达 0.01ppm。利用在室温下只有很少的几种化合物可以直接被氢还原的性质,例如氯化钡可以在常温下被氢还原为金属钡,使用 1% 的氯化钡水溶液,可以利用该反应来检测氢气的存在。氢气的两种同素异构体正氢和仲氢,由于其导热性不同,故可利用热导检测器测定氢气中正氢和仲氢的比例^[91]。质谱法可测定氢气组成,可直接测定复杂含氢气体混合物^[92]。金属中氢含量的测定在冶金过程中也是十分重要的指标。采用真空熔化和热萃取技术,使氢从金属中逸出,再用气相色谱法测定^[93]。现代仪器分析技术如核磁共振法可以测定无机及有机化合物中如煤、石油中氢的含量及结构。

6. 氢 能

氢气不仅是重要的化工原料,也是理想的清洁能源,在今后的能源结构中必将占有重要地位(见氢能)。

7. 安全与贮运

氢气为无色无味的气体,在空气中扩散速度快,不易察觉。但在空气中混合时其可燃及爆炸组成范围却很宽。燃烧时火焰传播速度快,氢焰的辐射率很小,火焰无色,故易在未察觉情况下被灼伤。因此使用氢气的安全问题应引起高度重视。表 13 中列出了与安全有关的某些性质。

表 13 氢气的某些性质

性 质	数 据
燃烧组成范围,% (体积)	
空气中	4.0~75.0
氧气中	4.5~94.0
爆炸组成范围,% (体积)	
空气中	18.3~59.0
氧气中	15.0~90.0
点燃温度,℃	
空气中	560
氧气中	585
火焰温度,℃	2045
热值	
MJ/kg	120
MJ/m ³	10.795
扩散速度(空气中), m/s	2.0
飘浮速度(空气中), m/s	1.2~9.0
爆炸能量(空气中), kg TNT/m ³	2.02

氢气燃烧时的最大火焰速度为 290m/s,如果氢在燃烧喷嘴喷出速度小于燃烧速度时,将会出现回火现象,易发生事故。采用催化燃烧法可以消除回火现象。总之使用氢气必须遵守有关安全规范。液氢的使用安全见氢能。

使用氢气另一安全因素必须考虑,即金属的氢脆现象。由于氢在金属晶格间的渗透,使金属丧失原有的强度,成为化工设备的一项隐患。

氢气的利用大部分是就地生产就地使用,因此使用及生产氢气的化工厂根据其要求的贮存量及贮存时间选用贮存方式。一般中小量气体的贮存,可采用排水式贮罐或高压球形贮罐。出于安全及经济上的考虑,工厂中均不希望有大量氢气的长时间贮存,因此上述贮存方式已能满足要求。如需长时间贮存大量氢气,曾提出可将其贮存在经密封处理后的废弃矿井中的建议。氢气的输送一般采用管道输送。

氢作为能源燃料使用时,往往先进行液化再使用液氢,如空间宇航使用液氢为燃料。液氢的运输与贮存则有其特殊的要求。液氢可以通过管道输送,但此种管道必须有极完好的绝缘措施,如真空绝缘管道,它是由同心的双层套管组成的,内管用于液氢输送,内外管间夹层有 2~5cm 厚的空隙,用多层镀铝塑料膜包缠,每两层镀铝塑料膜之间又隔以尼龙网带,外管则包在这种超绝缘材料之外,绝缘层抽至高真空。这种硬管道可以用于较长距离输送液氢,但造价昂贵。亦可用类似绝缘技术制成输送液氢的可伸缩软管,可用于贮液氢设备向宇宙飞行器燃料舱或输送液氢槽车充装液氢。由于温度极低,液氢对结构材料金属的反应活性低,没有“氢脆”问题的出现。但常见材料低温下会变脆,而铝合金、低碳钢及不锈钢在液氢的温度下仍保持良好的延展性,适合于作为液氢容器及输送管道的材料。

液氢的贮存设备主要亦应考虑绝热问题。液氢沸点低,蒸发汽化热小,少量热量由外界渗入就会造成快速沸腾而损失。为了减少损失,在航天飞机的贮液氢槽使用 10~15cm 厚的泡沫塑料作绝热材料,并且在使用前充装液氢。液氢贮槽是敞口的,允许液氢保持连续少量蒸发来维持低温,并避免容器内压力上升。由于液氢燃料不会长期贮存,在使用时要求液氢蒸发为气态进入发动机,故采用泡沫塑料保温即可。

为较长时间贮存液氢,需要用真空绝缘,即在内外夹层中包缠许多层镀铝的聚酯薄膜,并抽至高真空。由外壳来的辐射热将被各层薄膜反射回去,几乎无任何热量辐射或传导至内层容器壁上。极少量热量可能从夹层中的支架和液氢导出管渗漏进去。如 100~400L 容量的贮罐,每天因热量渗入而造成的蒸发损失约为 1%。更大的贮罐蒸发损失率可低于 1%。此种绝热层厚度约 2~5cm,其中夹缠了多达 100 层之多的镀铝聚酯薄膜,在每层之间并夹一层轻质尼龙网,以减少薄膜之间的热传导,

制造难度大，造价高。

大的液氢贮罐采用真空珍珠岩绝缘技术，在容器的夹层间隙空间，填充约 10~30cm 珍珠岩，装满后封闭并抽真空。在液氢生产工厂附近或宇航基地附近均建此种大型真空珍珠岩绝缘液氢贮罐。这种容器的液氢蒸发损耗一般每天低于 0.5%，其造价低廉。

液氢的贮存与输送技术与液化天然气、液氨、液氮、液氧及液氧的贮存与输送技术相类似。目前在洲际之间已有巨轮上装备大容量贮罐运输液化气，这类贮罐也可装在火车或卡车上，因此已为液氢大量使用时，在贮存及输送技术上做好了准备。

液氢在大型贮罐中贮存时有液体热分层的问题。这是由于罐上下压力不同所造成，由此形成一种不稳定状态，如果受到扰动，两层液体会翻动，造成罐内压力突然上升，导致事故。为防止此现象，在贮罐中设有缓慢搅拌设备。在较小贮罐中，则可投入一些细铝刨花，通过铝的热传导而防止热分层现象。

8. 经济概况

氢气具有广泛的用途，是重要的化工原料，又是理想的有开发前景的清洁能源。当前大量氢气用作化工原料。根据 80 年代末统计，美国产氢量为 $4.1 \times 10^9 \text{m}^3/\text{a}$ 。其中用氢大户为化学工业和石油加工工业，约占产氢量的 90%。其消费结构为石油加工占 51%，合成氨占 31%，合成甲醇占 11%，其他占 7%。航天工业是液氢的主要用户，每发射一次航天飞机约耗液氢 135t。日本产氢量约为 $1.4 \times 10^8 \text{m}^3/\text{a}$ 。除自产自外用，市场消费量约占 10%。1987 年对氢消费结构的统计，其中电子工业占 41%，化工（如油脂工业）占 26%，金属加工占 13%，玻璃工业占 11%，其他用途占 9%^[94,95]。由于各种过程对氢气的要求不同，故加工工艺也各异，再则制氢原料的差别，决定氢气价格的因素也很多，因此氢气生产过程的经济评

价是复杂的。目前工业上制氢采用的基本方法为 4 种：①天然气或轻烃水蒸气转化法；②重质油部分氧化法；③煤的气化；④水电解法。曾对此 4 种制氢方法的制氢价格进行比较^[96]，认为天然气水蒸气转化法制氢其氢气价格最低，重油部分氧化法次之，煤的气化法居第三，最贵者为水电解法，其氢气价格的相对比为 1:1.7:2.3:4.2。详细的比较见表 14。

最终氢气价格与原料的价格、工厂设备投资费及工厂规模的大小均有关。图 14~图 16 分别表示各制氢方法与上述因素的关系^[97]。产品价格还与其他因素如操作

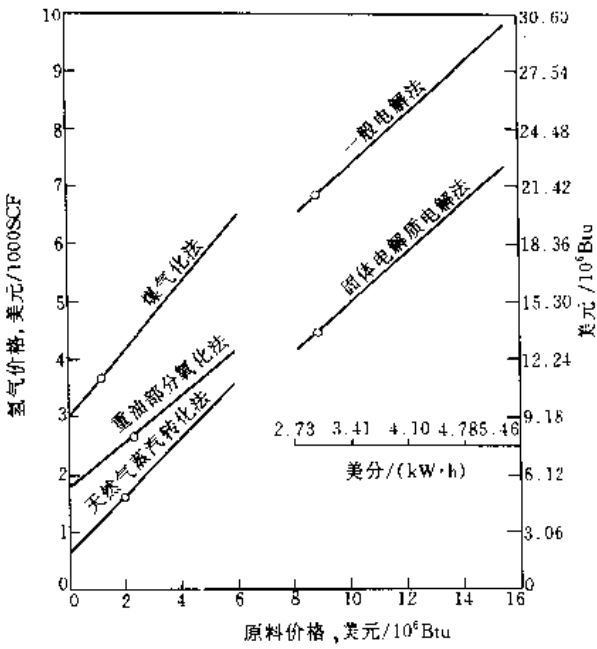


图 14 原料价格与氢气价格的关系
(日产氢 $100 \times 10^6 \text{SCF}$)

表 14 各种制氢方法的比较 (生产规模 $100 \times 10^6 \text{SCF/d}$ 氢气)^①

方 法	蒸汽转化法	部分氧化法	煤气化法	水电解法
原料	天然气	重油	煤	电
原料价格	2 美元/ 10^6Btu ^② 2 美元/ 10^6Btu	15 美元/桶 2.35 美元/ 10^6Btu	20 美元/t 1.17 美元/ 10^6Btu	3 美分/($\text{kW} \cdot \text{h}$) 8.79 美元/ 10^6Btu
过程总热效率, %	74	82.7	59.4	75.7
设备投资, 10^6 美元	51	146.2	249.4	270.6
氢气价格				
美元/ 10^3SCF	1.61	2.69	3.66	6.83
美元/ 10^6Btu	4.76	8.23	11.20	20.90

① SCF(标准状况下的体积,以 ft^3 计), $1 \text{ft}^3 = 0.0283168 \text{m}^3$ 。
② $1 \text{Btu} = 1055 \text{J}$ 。

费用、劳动力价格、设备折旧、土地价格及税金等有关。

以化石燃料为原料的制氢方法当前明显具有优势,但从长远观点化石燃料储量有限及环境保护要求日益严格,水电解法制氢具有潜在的优势。由于水电解制氢技术的不断改进,耗电量下降及利用可再生能源,如太阳能、风能等发电使电价格不断降低,廉价电力水电核电的大量供应均为水电解制氢技术提供了有利的发展条件。表15介绍了由可再生能源发电的水电解制氢与化石燃料为原料制氢方法的价格比较^[98]。

从表中可以看出由可再生能源发电,通过水电解制氢的方法,其氢气价格在不断下降,逐渐可与化石燃料制氢方法竞争。

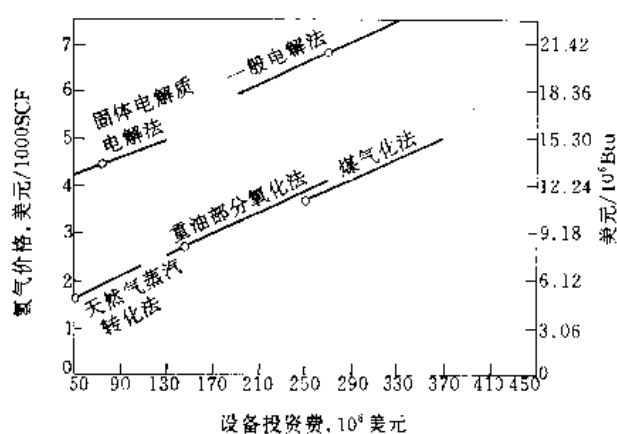


图15 设备投资费与氢气价格的关系
(日产氢 100×10^6 SCF)

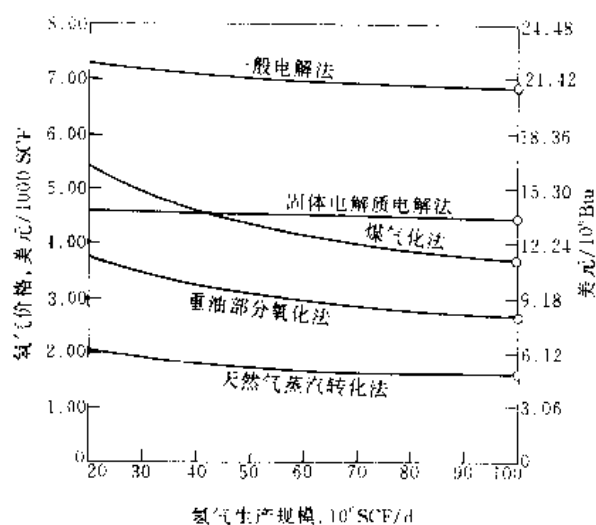


图16 生产规模大小与氢气价格的关系

表15 利用可再生能源发电的水电解制氢与化石燃料制氢方法的比较

项 目	价格, 美元/GJ H ₂ ^①		
	1991 年	20 世纪末	21 世纪初
可再生能源发电 [水电解制氢 (STP) 工厂规模 14160 m ³ /d]			
太阳能发电 (光电法)	40~101	24~47	10~16
太阳能发电 (光热法)	37~50	31~52	18~25
风能发电			
630W/m ²			11
500W/m ²	31	21	15
350W/m ²	44	32	17
水电低峰用电	9~19	9~19	9~19
化石燃料制氢			
天然气水蒸气转化法 ^②			
大型工厂 36170 GJ H ₂ /d	5~7	5~7	7~10
小型工厂 180 GJ H ₂ /d	11~14	11~14	14~16
煤气化制氢 ^③			
大型工厂 36170 GJ H ₂ /d	8	8	8
小型工厂 9041 GJ H ₂ /d	13	13	13

① 1GJ H₂ = 78.7m³ H₂ (STP)。

② 天然气价格 1990 年按 2~4 美元/GJ 计, 2000 年后按 4~6 美元/GJ 计。

③ 煤价格按 1.78 美元/GJ 计。

9. 用 途

氢气是重要的工业原料,在化学工业、半导体工业及冶金工业等中均占有重要地位。特别是在化学工业中,以氢为原料可生产许多重要化工产品,如合成氨、甲醇、精炼各种石油产品及合成多种有机化学产品。氢气也可作为燃料,是城市煤气及工业燃料气的重要组成部分。氢气作为一种能源其最大的特点是无污染,是理想的清洁能源,已引起人们的重视。大部分氢气是生产后就地消耗使用,只有约 10% 的氢气作为商品在市场销售。

9.1. 化学工业

据统计在美国各种重要化工产品耗氢量的比例为:合成氨占 31%,合成甲醇和羰基合成占 11%,石油精制占 51%,其他用途占 7%^[99]。此比例多年来变化不大,随各国国情其比例会有不同,但耗氢的主要领域没有太大的差别。

9.1.1. 合成氨

氢气和氮气在有催化剂存在条件下可以合成氨。反应为放热反应。反应温度在 350~530℃。反应压力 15~

25MPa。每生产1t氨约需氢(STP) 1965m³及氮气(STP) 668m³。目前大型合成氨厂的生产规模为1000~2000t/d合成氨,供给氢气(STP)为80000~160000m³/h。氢气的制造主要来自天然气及轻质油转化,约占75~80%,少量来自重油部分氧化,由煤气化方法制氢约占5%,电解法制氢方法因能耗大、成本高,只有个别电价很低的地区使用。合成氨反应原料气中氮气可以在制氢过程中加入空气供给,或直接加入氮气。合成氨反应的单程转化率约为25~35%。因此反应气需要在过程中循环使用。其循环系统首先将液氨产品冷凝排除,循环气中会有部分惰性气体如氮(来自天然气)、氩(来自天然气)及甲烷(来自甲烷化反应),为了防止惰性组分的积累,必须及时从循环系统排除,从而会造成原料氢气的损失,因此应设法回收。氢气回收的方法可以采用深冷法、变压吸附法及膜分离法(见合成氨)。

9.1.2 合成气

合成气是指含氢气及一氧化碳的混合气体,用以合成各种化工产品及燃料油,如合成甲醇、费-托合成燃料油、合成甲烷及羰基合成制醛等。

(1) 合成甲醇 氢气与一氧化碳、二氧化碳的混合气在一定条件下可合成甲醇。合成反应为放热反应。反应温度300~600℃,反应压力15.0~20.0MPa。所用催化剂为锌-铬系,后由于铜系催化剂的开发,合成反应压力可降到5.0~10.0MPa,反应温度230~270℃。反应过程中副产物为高级醇、甲烷等。生产1t甲醇需合成气(STP) 2520m³,其组成为70%(体积)H₂、21%CO、7%CO₂和2%其他组分。原料中其他杂质如硫化氢必须小于1ppm,当使用锌-铬催化剂时硫化氢含量应小于30ppm^[100]。甲醇是重要的化工原料,也可作为车用燃料,可直接使用或掺入汽油中使用。当采用较低的氢气与一氧化碳比(1.0~1.2):1时,可以生产混合醇。混合醇中甲醇与高级醇比例约为30:70(重量),混合醇可以作为一种汽油辛烷值改进剂掺入汽油中使用,或直接作为汽车发动机燃料。

(2) 费-托合成(Fischer-Tropsch synthesis) 氢气与一氧化碳反应生成烃类产物的反应称为费-托合成(见合成气化学)。传统费-托合成法是以钴为催化剂,其产物主要是直链烷烃、烯烃、少量芳烃等。以后开发了氯化熔铁催化剂,合成产物中轻质烃较多,并可得到醇、酮等化学产品。由于原料气氢气及一氧化碳可以从煤气化而得,故又称之为煤的间接液化。合成反应为一强放热反应,对费-托合成的反应机理、反应热力学、反应动力学及合成催化剂均进行了大量研究,并有专著发表^[101,102]。目前工业上使用的均为钴催化剂及铁催化剂。合成产物与原料气中氢及一氧化碳的比例有关,一般氢与一氧化碳之比为1.7:1~3:1。大规模在工业上采用费-托合成技术

的国家仅有南非,即著名的南非油气公司的SASOL I、SASOL II及SASOL III大型化工装置^[103],分别在1955年、1980年及1982年建成投产。需供应原料气(STP) 3300000m³/h,耗煤23Mt/a,得到合成产品5Mt。采用了两种合成工艺,一种是高温费-托合成(300~350℃),主要产品是汽油和轻烯烃,反应器是循环流化床和固定流化床。另一种是低温费-托合成,主要产物是石蜡和烃类馏出物,采用固定床和浆态床反应器,产物中尚有含氧有机化学品等。1m³合成气生成烃类150~190g,其中汽油和柴油为115~130g。

(3) 合成甲烷 一氧化碳催化加氢得到甲烷,亦称甲烷化反应。由氢气和一氧化碳合成甲烷,可以提高煤气的热值,且甲烷没有像氢气那样宽的爆炸极限范围,也不具有如一氧化碳的毒性,因此是一种理想的燃料煤气组分。甲烷化反应也用以脱除气体中少量一氧化碳。有关甲烷化反应的各种影响因素及动力学规律已进行大量研究^[104,105]。所用的催化剂为镍或含镍混合物,以氧化铝或硅藻土为载体,也可使用海绵状骨架形催化剂雷尼镍。

(4) 羰基合成 一氧化碳和氢气与烯烃双键结合,生成比原料烯烃多一个碳原子的醛的反应,又称为烯烃加氢甲酰化反应。如:



该反应在液相进行,反应温度120~180℃,反应压力15~30MPa,采用钴系催化剂,普遍应用的是羰基钴。当以丙烯为原料时则得到正丁醛及异丁醛。得到的产物醛类可进一步加氢反应生成醇^[106]。所采用的催化剂为锌-铬、镍-铬及钴系催化剂。羰基合成已在工业上得到应用。

9.1.3 炼油工艺中的加氢过程

加氢过程在炼油工业中用于加氢裂化及加氢精制^[107~109]。加氢裂化是在有催化剂的条件下,反应温度300~460℃及高压18~21MPa时使重质油馏分发生加氢裂化反应,转化为气体、汽油、喷气燃料(航空煤油)及柴油等轻质油料产品的过程。由于原料为一复杂混合物,其过程的化学反应十分复杂,包括了加氢反应、裂化断链反应、异构化反应及氢解反应,也会发生生焦反应等。各种烃类发生断环、断链、脱烷基及加氢饱和等,致使重质油馏分转化为轻质油品。与此同时原料中所含硫、氧及氮的化合物也经过裂化和加氢反应生成硫化氢、氨及水而被脱除。加氢裂化的原料一般分为轻原料油和重原料油。减压馏分油、蜡油及脱沥青油,均属重质原料油,这种油含硫和氮均较多,加工比较困难,需要采用较苛刻的操作条件。轻原料油主要是轻柴油。根据原料的轻重及所要求得到的产品,加氢裂化过程可以采用一段反应或两段反应的流程工艺。因此所用加氢裂化原料性质变化虽很大,无论从组成、沸程以及非烃含量都是如此,但由

表 16 加氢裂化原料、产品性质和操作条件

流 程	原 料	产 品	催 化 剂	操作条件			
				温度,℃	压力,MPa	空速,h ⁻¹	氢油比
一段流程	直馏蜡油,340~480℃ 含氮 420ppm	航空煤油 34%	Ni-W	391~421	约 12.0	0.5~1.0	约 2500
两段流程	减压蜡油和焦化柴油, 291~496℃,含硫 0.15%, 含氮 1780ppm,芳烃 35.5%	航空煤油 56%	一段为 Ni-Mo 二段为 Pd	371	10.5	0.75	
				222	10.5	1.5	
一段流程	瓦斯油(包括直馏瓦斯油、 减压瓦斯油及焦化瓦斯油), 239~538℃,含硫 0.64%, 含氮 1810ppm	轻质石脑油、 航空煤油及柴 油,生成油含氮 小于 10ppm	Mo-Ni	383~418	18.0	1.0	

于选择了不同的操作条件和催化剂,都可以得到良好的结果。表 16 中列举了各种原料、产品性质及操作条件。

加氢精制过程亦称加氢处理,是石油产品最重要的精制方法之一。反应是在氢压及催化剂存在条件下,使油品中的硫、氧及氮的化合物等有害杂质脱除,并使烯烃、二烯烃加氢饱和,从而改善油品质量,在炼油厂中占有重要地位。加氢精制方法处理量约占原油加工量的 30~60%。石油馏分加氢精制的操作条件因原料不同而异,表 17 列出了各种原料的加氢精制条件。由表可见,直馏馏分加氢精制操作条件比较缓和,而重馏分的精制和二次加工油品(如焦化柴油)的操作条件则要求比较苛刻。

表 17 石油馏分加氢精制条件

原料油	催化剂	压力 MPa	温度 ℃	氢油比 (体积)	空速 h ⁻¹
直馏汽油	Ni-Mo-Al ₂ O ₃	3.5	300		8~10
焦化汽油	钨酸镍	2.0~4.0	270	360	2.2
催化柴油	钨酸钴	4.0	300~400	600	2.3
焦化柴油	Mo-Co-Al	6.0	352	600~700	2.7

含硫原油馏分油加氢精制的脱硫率一般可达 88~92%,烯烃饱和率达 65~75%,脱氮率 50~70%,同时胶质含量可明显减少。在加氢精制过程中微量金属元素如铜、铁、砷和铅等也被除去。柴油加氢精制时,精制柴油收率可达 98%,同时生成少量汽油馏分。

加氢裂化及加氢精制过程的耗氢量随加工过程不同而不同。各种加氢过程的耗氢量如表 18 所示。

表 18 各种加氢过程的耗氢量

加氢过程	耗氢量(占原料),%(重量)
减压瓦斯油两段加氢裂化	2.4~4.1
直馏柴油加氢精制	0.5~1.0
焦化汽油加氢精制	0.76~1.53
重整原料预加氢精制	0.1~0.2

由表可见,加氢裂化耗氢量高。氢气纯度也影响到耗氢量,纯度高耗氢量低。要求氢纯度在 95%以上,加氢过程所需氢气来自天然气蒸汽转化、重油部分氧化、催化重整副产氢气等。

9.1.4 煤加氢液化

煤在氢压下和催化剂作用下,通过加氢转变为液体燃料,称之为煤的液化(见煤的液化)。早在 40 年代已有用褐煤为原料加氢液化生产液体燃料(汽油、柴油)的工业装置。后由于在经济上无法与天然石油竞争而相继倒闭。但煤的液化仍不失为一种液体燃料的潜在资源。当前广为一些国家所重视,并相继开发了各种煤液化的方法,如溶剂精炼煤法(SRC)、埃克森供氢溶剂法(EDS)及氢煤法(H-Coal)^[110~111]。

溶剂精炼煤法及供氢溶剂法均为在一定温度、氢压及有溶剂存在下,将煤转化为液体燃料的过程。不使用外加催化剂,温度 430~480℃,氢压 10~14MPa。所用溶剂开始用石油的重质油,在运转过程中以自身产生的重质油作溶剂,溶剂与煤粉制成煤浆后进行反应。供氢溶剂法转化反应深度深,反应产物有气态烃和油品,其总产率为 50~70%(重量),其余为残油,气态烃和油品中 C₁~C₄ 约占 22%,石脑油约占 37%。溶剂精炼煤法由于转化反应深度低,所得气态烃及油品较少,主要产品是溶剂精炼煤,在常温下为固体,约占 60%。溶剂精炼煤为低硫无灰的精炼煤,可作炼焦配煤粘合剂、炼铝工业电极焦、生产碳素材料和进一步生产液体燃料。

氢煤法则是在有催化剂存在下将煤转化为液体燃料的过程。反应温度 430~450℃,反应氢压 20MPa,催化剂为钨钴。由于煤加氢液化深度不同,故过程耗氢量也有差别。氢煤法耗氢量处理 1t 煤约需氢气(STP) 1000m³,耗氢量大,在煤液化过程经济分析中占重要地位。

9.1.5 有机合成

在有机化学工业中常需用氢气生产某些产品或中间

产物。如不饱和烯烃的加氢,芳烃和杂环化合物的加氢及一些官能团如羰基、硝基、亚硝基及腈类的加氢等^[112~114]。常用的催化剂为镍、铜、钼及铂和钯等。

苯加氢生成环己烷,环己烷主要用于制造环己醇和环己酮,是生产聚酰胺的原料,用镍铂为催化剂,在气相或液相中进行加氢反应。羰基合成产物醛类加氢得到醇,为气相加氢反应,压力 0.3~2.0MPa,温度 115℃,采用镍催化剂。醛加氢氢化可生成脂肪胺。硝基苯加氢生成苯胺,用 NiS/CuS 为催化剂。植物油脂中的不饱和酸如亚麻酸、亚油酸等加氢饱和使油的饱和度上升,碘值下降,熔点上升,外观呈动物油脂的特征,即所谓“人造黄油”。反应采用镍催化剂。在气体净化过程中,如高温裂解法生产乙烯时,反应产物中有少量炔烃,可采用加氢方法脱除。

9.2 冶金工业

高炉炼铁采用焦炭为还原剂。近年开发了用还原性气体氢气、一氧化碳还原高品位的精铁矿。精铁矿经制团后用氢气在还原炉中还原成铁,称为海绵铁。海绵铁则可直接用电炉炼钢^[115,116]。在有色金属冶炼中,以氢气作还原剂,由金属氧化物制取纯金属粉末,如冶炼制取金属粉末铜、钴、钨、钼及钛等。在金属加工过程中,作为惰性气体保护,防止加工加热过程中金属被氧化。保护气体采用氢气,大多数均采用氢分解法得到氢气及氮气,用此方法热处理的钢带材表面光亮无氧化层。

9.3 其他用途

(1) 半导体工业 半导体工业中要求氢气的纯度达 6.0 及 7.0 (或表示为 6N、7N,即 99.9999%和 99.99999%),在多晶硅制造工艺中三氯化硅在 1100℃与氢反应生成硅,要求氢纯度为 6N 以上。硅片的氧化工艺、扩散工艺、外延工艺等均需要高纯氢气。半导体工业所需氢量在世界工业气体生产统计中占有一定地位。

(2) 浮法玻璃生产 浮法玻璃是指将玻璃液飘浮流经锡液表面,使之展平、抛光而成型的高质量平板玻璃。为了避免玻璃成型时锡槽锡面遇空气而氧化生成 SnO₂,影响玻璃质量,必须将锡槽密封,并通入纯净氮气和氢气起保护作用,氢气尚可起到还原作用。玻璃生产为连续作业,每一生产周期长达 3~5a,因此应不间断地向锡槽供应合格的保护气体,是浮法玻璃生产中的重要环节。

参考文献

- [1] Mackay, K. M. et al., "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 1, p. 11, Pergamon Press, New York, 1973.
- [2] McCarty, R. D., "Hydrogen Technological Survey-Thermophysical Properties" (NASA SP-3089), pp. 518~519, GPO, Washington, D. C., 1975.
- [3] Newton, C. L., *Chem. Process. Eng. (London)*, **48**(12), 51~58(1967).
- [4] Roder, H. M., Weber, L. A., Goodwin, R. D., *Natl. Bur. Stand. Monogr.*, **94**(Aug), (1965).
- [5] Wooley, H. W., Scott, R. B., Brickwedde, F. G., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **41**, 379(1948).
- [6] Roder, H. M., Goodwin, R. D., *Natl. Bur. Stand. Tech. Note*, **130** Dec, (1961).
- [7] Dean, J. W., *Natl. Bur. Stand. Tech. Note*, **120** (Nov), (1961).
- [8] Corruccini, R. J., *Natl. Bur. Stand. Tech. Note*, **144** (Apr), (1962).
- [9] Hust, J. G., Stewart, R. B., *Natl. Bur. Stand. Rept*, **8812** (May), (1965).
- [10] Diller, D. E., *J. Chem. Phys.*, **42**, 2089(1965).
- [11] Angerhofer, P. E., Hanley, H. J., *Natl. Bur. Stand. Boulder, Colo. Rep.*, **10700**(Aug), (1971).
- [12] Vidal, C., *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, **68**, 1360 (1971).
- [13] Vidal, C., *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, **68**, 854 (1971).
- [14] Bernstein, L. S., Albright, L. F., *AIChE J.*, **18**(1), 141 (1972).
- [15] Puri, B. R., Kalra, K. C., *Chem. Ind. (London)*, (50), 1810(1969).
- [16] Kaye, S., Murray, R. T., *Adv. Cryog. Eng.*, **13**, 545 (1967).
- [17] Nielsen, A., "An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia", p. 12, Gjellerups Forlag, Copenhagen, Den., Jul., 1968.
- [18] Mueller, W., Blackledge, J., Libowitz, G., "Metal Hydrides", Academic Press, New York-London, 1968.
- [19] Murdock, D. L., Atwood, G. A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **13**, 254(1974).
- [20] Klimisch, R. L., Taylor, K. C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **14**, 26(1975).
- [21] Taylor, K. C., Klimisch, R. L., *J. Catal.*, **30**, 478 (1973).
- [22] Bauerle, G. L., Nobe, K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, 185(1974).
- [23] Rehmat, A., Randhava, S. S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **9**, 512(1970).
- [24] Coon, V. T., Takeshite, T., Wallace, W. E., Craig, R. S., *J. Phys. Chem.*, **80**, 1878(1976).
- [25] US 3888896 (June 10, 1975), Espino, R. L., Pletzke, T. S. (Chem. Systems, Inc.).
- [26] Garrett, L. W., *Chem. Eng. Prog.*, **56**(4), 39(1960).
- [27] US 3944588 (Mar. 16, 1976), Kaplan, L. (Union Carbide Corp.).
- [28] Thomas, C. L., "Catalytic Processes and Proven Catalysts", p. 217, Academic Press, Inc., New York, 1970.

- [29] Jungfer, H., Lohmüller, R., *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.*, **39**(4), 188~189(1986).
- [30] Marion, C. P., Muenger, J. R., *AIChE*, **4**, (1981).
- [31] Madsack, H. J., *Hydrocarbon Process*, **61**(7), 169~172 (1982).
- [32] Shimizu, Y., *CEER Chem. Econ. Eng. Rev.*, **10**(7), 9~14(1982).
- [33] Rostrup-Nielsen, J., *Chem. Eng. Prog.*, **73**(9), 87~92 (1977).
- [34] US 4025457 (1977), Tomita, T., Kikuchi, K. (Toyo Engineering).
- [35] Sandstede, G., *Chem. Eng. Tech.*, **61**, 349~351(1989).
- [36] Leroy, R. L., *Int. J. Hydrogen Energy*, **8**(6), 401 (1983).
- [37] Brown Boveri, Oberlin, R., Fischer, M., *Technik*, **8**(86), 445~450(1986).
- [38] Japan's Sunshine Project, "Annual Summary, 1983~1986 of Hydrogen Energy", R & D, Pub. Japan Ind. Tech. Ass., Tokyo, 1987.
- [39] Isenber, A. O., *Solid State Ionics*, (3/4), 431~437 (1981).
- [40] Iwahara, K., *Kagaku Sochi*, **28**(1), 90~91(1986).
- [41] Funk, J. E., Reinstrom, R. M., *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, **5**, 366(1965).
- [42] Besenbruch, G. E. et al., "Hydrogen Production by General Atomic Sulfur Iodine Process, A Progress Report", 3rd World Hydrogen Energy Conference, Tokyo, 1980.
- [43] Masahiko Aihara, Makoto Sakurai, Kunio Yoshida, "Hydrogen Energy Progress VIII, Proceedings of the 8th World Hydrogen Energy Conference", pp. 493~503, Hawaii, USA, 1990.
- [44] Tadokoro, Y., Kajiya, T., Yamaguchi, T., Sakai, N., Kameyama, H., "Hydrogen Energy Progress X, Proceedings of the 10th World Hydrogen Energy Conference", pp. 853~863, Florida, USA, 1994.
- [45] Knoche, K. F., Funk, J. E., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2**, 377~387(1977).
- [46] Parman, V. N., "Photoproduction of Hydrogen (An Overview of Modern Trends)", in "Hydrogen Energy Progress VIII, Proceeding of the 8th WHEC", pp. 801~815, Hawaii, USA, 1990.
- [47] Ohta, T. et al., "Solar Brem Assisted Electrolyser Applied to Yokohama Mark 5 & 6", Proceeding of the 2th WHEC, p. 380, Zürich, 1978.
- [48] Tarman, P. B., Biljetina, R., "The Stean-Iron-Process for Hydrogen Production, 85th National Meeting of the AIChE", Philadelphia, 1978.
- [49] Strickland, G., *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**, 759(1984).
- [50] Yamamoto, T., *CEER Chem. Econ. Eng. Rev.*, **13**(1~2), 11(1981).
- [51] Amphlett, J. C. et al., *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, 720 (1981).
- [52] Amphlett, J. C. et al., *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 605 (1985).
- [53] Restin, K., Jurkat, P., Hiller, H., *GWF Gas Wasserfach Gas Erdgas*, **123**, 105(1982).
- [54] Chivers, T., Hyde, J. B., *Int. J. Hydrogen Energy*, **5**, 499 (1980).
- [55] US 4066739 (1978), Chen, W. C.
- [56] Chivers, T., Lau, C., *Int. J. Hydrogen Energy*, **12**, 561 (1987).
- [57] Susumu Mizuta, Wakichi Kondo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1601~1608(1991).
- [58] Yu, Y., Li, H., Zhao, Y. F., "Hydrogen Energy Progress X, Proceeding of the 10th WHEC", pp. 459~470, Florida, USA, 1994.
- [59] Zellner, M. G., Claitor, J. M., Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **9**, 549~564(1970).
- [60] Scholz, W., *DEHEMA Monogr.*, **58**, 31(1968).
- [61] Förg, W., *GWF Gas Wasserfach Gas Erdgas*, **113**, 538~540(1972).
- [62] Förg, W., *Chem. Anlagen Verfahren*, (3), 39~44 (1970).
- [63] Wiebner, F. G., *Gas Separation and Purification*, **2**(3), 115~119(1980).
- [64] 西南化工研究院, 天然气化工 C₁ 化学与化工, **4**, 64 (1992).
- [65] Meares, P., "Membrane Separation Processes", p. 1, p. 295, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam-Oxford-New York, 1976.
- [66] "Ullmann", 4th ed., vol. 1, p. 134, 1983.
- [67] Grashoff, G. J., Pilkington, C. E., Corri, C. W., *Platinum Met. Rev.*, **27**, 157(1983).
- [68] Egli, S., Ruf, A., Buck, A., *Swiss Chem.*, **6**, 90(1984).
- [69] Frischi, A. K., Narayan, R. S., *CEER Chem. Econ. Eng. Rev.*, **19**(1~3), 19(1987).
- [70] Monsanto Company Brochure, "Hydrogen Separation Systems, PRISM Separators", 1981.
- [71] Maclean, D. L., Prince, C. E., Chae, Y. C., *Chem. Eng. Prog.*, **76**(98), (1980).
- [72] Osum, Y., *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **14**(5), 13(1982).
- [73] Kaplan, L. J., *Chem. Eng.*, **9**, 34~35(1982).
- [74] 大角泰章, ソーダと塩類, **34**(8), 343~368(1983).
- [75] Barclay, J. A., Steyert, W. A., "Magnetic Refrigeration for Space Applications", Report on a Design Study, Los Alamos Sci. Lab. Rep. LA-8134, 1980.
- [76] Hasimoto, T., Numasawa, T., Shino, M., Okada, T., *Cryogenics*, **21**, 647(1981).
- [77] Biehschmidt, H., *Kälte*, **9**, 357(1976).
- [78] Newfon, C. L., *Chem. Process Eng. (London)*, **48**(12), 51~58(1967).

- [79] Haselden, G. G., "Refrigeration and Liquefaction Cycles", in Haselden, G. G. (ed.), "Cryogenic Fundamentals", pp. 17~89, Academic Press, London, 1971.
- [80] Peschka, W., "Flüssiger Wassertoff als Energieträger", pp. 33~37, Springer Verlag, Wien-New York, 1984.
- [81] 申泮文、曾爱冬编,《氢与氢能》,105页,科学出版社,北京,1988年。
- [82] Gutowski, H., Wanner, M., *Haus Tech. Vortragsveröff.*, **448**, 60~64 (1982).
- [83] Barclay, J. A., "ASME Paper 81-HT-82, 20th Joint ASME /AIChE National Heat Transfer Conf.", Milwaukee, Wisc., Aug., 1981.
- [84] Steyert, W. A., *J. Appl. Phys.*, **49**, 1227~1230 (1978).
- [85] Orth, R. C., Land, H. B., *J. Chromatogr. Sci.*, **9**(6), 359 (1971).
- [86] Shykles, M., *Anal. Chem.*, **47**, 949 (1975).
- [87] Deans, D. R., Huckle, M. T., Peterson, R. M., *Chromatographia*, **4**(7), 279 (1971).
- [88] Cook, E. W., *Chromatographia*, **4**(4), 176 (1971).
- [89] Jerman, R. I., Carpenter, L. R., *J. Gas Chromatogr.*, **6**(5), 298 (1968).
- [90] Schmidt, U., Seiler, W., *J. Geophys. Res.*, **75**, 1713 (1970).
- [91] Deriebourg, J., *J. Chromatogr.*, **123**, 405 (1976).
- [92] Chupakhin, M. S., Duev, L. T., *Zh. Anal. Khim.*, **22**, 1072 (1967).
- [93] Escoffier, P., *Chim. Anal.*, **49**(4), 208 (1967).
- [94] 《世界化学工业年鉴》, 412页, 化学工业部科学技术情报研究所, 北京, 1990年。
- [95] 《世界化学工业年鉴》, 372页, 化学工业部科学技术情报研究所, 北京, 1991年。
- [96] Smith Novis, W., Santangelo Joseph, G., "American Chemical Society Symposium Series 116, Hydrogen Production and Marketing", p. 6, American Chemical Society, Washington, D. C., 1980.
- [97] 同[96], p. 19.
- [98] Ogden, J. M., Nitsch, J., "Solar Hydrogen", in Thomas B. Johanson, Henry Kelly (eds), "Renewable Energy Sources for Fuels and Electricity", pp. 925~1007, Island Press, Washington, D. C., Covelo, California, 1993.
- [99] Schulze, J., Gaensslen, H., *Chem. Ind.*, **36**(3), 135~140; (4), 202~208 (1984).
- [100] Frohning, C. D., "Industrial Chemicals via C₁-Processes", *ACS Symp. Ser.*, **328**, 219~299 (1986).
- [101] Anderson, H. C., Wiley, J. L., Newall, A., "Bibliography of the Fischer-Tropsch Syntheses", Bull. 544, Bureau of Mines, United States Government Printing Office, Washington, 1954.
- [102] Fahey, J., "Industrial Chemicals via C₁ Processes", *ACS Symp. Ser.*, **328**, (1986).
- [103] Dry, M. E., *Chem. Technol.*, **12**, 744 (1982).
- [104] Koeller, F. W., Robert, H., Britz, B., *Hydrocarbon Process*, **53**(4), 69 (1974).
- [105] M. A. 埃利奥特编, 徐晓、吴奇虎等译, 《煤利用化学》, 下册, 268~281页, 化学工业出版社, 北京, 1991年。
- [106] Cornils, B., "Hydrofor Mylation, Oxo Synthesis, Rooclen Reaction", in Falbe, J., "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1980.
- [107] "1986 Refining Process Handbook", *Hydrocarbon Process*, **65**(9), 83 (1986).
- [108] Meyers, R. A., "Handbook of Petroleum Refining Processes", McGraw-Hill, New York, 1986.
- [109] 林世雄, 《石油炼制工程》, 下卷, 第2版, 210页, 石油工业出版社, 北京, 1988年。
- [110] Nowacki, P., "Coal Liquefaction Processes", pp. 76~159, Noyes Data Corp., New Jersey, 1979.
- [111] Ueda, S., Miki, Y., Naka, M., Wada, M., "Status of Synful Development in Japan", 19th, IECEC, San Francisco, CA, 1984.
- [112] Augusfine, R. L., "Organic Functional Group Hydrogenation", *Cata. Rev. Sci. Eng.*, **13**, 285 (1976).
- [113] Freifelder, M., "Practical Catalytic Hydrogenation", Wiley Interscience, New York, 1971.
- [114] Freifelder, M., "Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, Procedures and Commentary", Wiley Interscience, New York, 1978.
- [115] IN 144689 (1978), Dey, Dipendra Narayan.
- [116] JP 82-76114 (1982), (Kobe Steel Ltd).

qinghuawu

氢化物 Hydrides

申泮文 南开大学

1. 概述	73	3.3.3. 镁基储氢合金	79
2. 二元金属氢化物	73	3.4. 化学合成法制备储氢合金	79
2.1. 离子型或盐型氢化物	73	3.4.1. 钛系合金	79
2.2. 共价型氢化物	75	3.4.2. 镍系合金	80
2.2.1. 氢化铍和氢化镁	75	3.4.3. 镁系合金	80
2.2.2. 硼和铝的二元氢化物	75	3.5. 储氢器	80
2.3. 过渡金属氢化物	76	3.6. 合金氢化物作为多功能材料	80
2.4. 边界氢化物	76	4. 络合金属氢化物	81
3. 过渡金属合金的氢化物	77	4.1. 金属铝氢化物	81
3.1. 过渡金属合金吸放氢的机制	77	4.1.1. 氢化铝锂	81
3.2. 理想储氢合金的条件要求	78	4.1.2. 氢化铝钠	82
3.3. 国际市场上已有的储氢合金	78	4.2. 金属硼氢化物	82
3.3.1. 铁基储氢合金	78	基本参考文献	84
3.3.2. 镍基储氢合金	79		

1. 概述

广义的氢化物是指由氢形成的所有化合物,但由于与氢化合的元素其电负性的不同,对高电负性元素与氢生成的化合物,在化学中另有命名,称为某化氢,如氯化氢、氯化氢、硫化氢等。氢化物在化学命名中,是指电正性元素与氢生成的化合物,特别是金属与氢生成的化合物。过去主要包括两大类化合物,即各种金属与氢生成的二元氢化物如 LiH 、 CaH_2 等,以及以负氢离子为配体的络合氢化物如 LiAlH_4 。近 20 年来由于技术科学的发展,进行了过渡金属合金氢化物(储氢材料)如 TiFeH_2 、 LaNi_5H_6 等的开发与应用研究,使氢化物在高技术领域占有日益重要的位置。

2. 二元金属氢化物

氢与一种金属生成的化合物叫做二元金属氢化物,它们是氢化物的主体。二元金属氢化物可按相化合元素在周期表中的位置和所形成氢化物的物理和化学性质差异而划分成几类二元氢化物,见表 1。

2.1. 离子型或盐型氢化物

碱和碱土金属(除 Be 与 Mg)生成盐型氢化物,前者如 LiH 、 NaH 、 KH 、 RbH 和 CsH ,后者如 CaH_2 、 SrH_2 和 BaH_2 。电正性较强的铜系和镧系元素的氢化物也有离子型晶状结构和盐型氢化物的性质,但有时制备在组成上符合整数比的化合物 MH_3 是困难的,而往往得到非整比化合物如 $\text{LaH}_{2.76}$ 。所有的盐型氢化物都具有晶状结构,它们能通过纯金属与单质氢在 $150\sim 700^\circ\text{C}$ 的温度范围内直接反应来制备。在制备这类氢化物时,要使反应进行完全难度很大,因为开始生成的氢化物形成盖层,阻止了金属的进一步氢化。要使氢化物获得高的产率,常常需要采取一些措施,如强烈搅拌、研磨、把金属分散在惰性溶剂中或惰性盐中,以及使用高压氢等。

碱金属氢化物 MH 具有立方系晶体结构,属氯化钠型晶格。这是氢处于负离子状态的一种证明。碱土金属氢化物具有斜方系晶体结构,类似于相应卤化物如 BaCl_2 的结构。在高温下碱土金属氢化物转成立方系的 β -型结构,并已确定为氯化钙的面心立方晶格。碱金属和碱土

表 1 二元金属氢化物 (按周期系的分类)

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX	X	IB	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
H																	
Li	Be											B					
Na	Mg											Al					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb			
Cs	Ba	La 系	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po		
Fr	Ra	Ac 系															

离子型
氢化物过渡金属氢化物
或间充型氢化物边界
氢化物共价型
氢化物

表 2 离子型氢化物的结构性质

氢化物	单 元 晶 胞 Å	M—H 核间距 Å	H ⁻ 半径 Å	晶格能, kcal/mol		密 度 g/cm ³
				计算值	实验值	
LiH	4.083	2.043	1.37	222	217.8	0.772
NaH	4.879	2.445	1.46	191	192.7	1.353
KH	5.708	2.856	1.52	169	170.1	1.430
RbH	6.037	3.025	1.54	161	154.4	2.595
CsH	6.376	3.195	1.52	155	166.1	3.410
CaH ₂	$a=6.851$ $b=5.948$ $c=3.607$ 在 780℃ 时转化成 β 相	短 2.32 长 2.85	1.38	600	580	1.902
SrH ₂	$a=7.358$ $b=6.377$ $c=3.882$ 在 855℃ 时转化成 β 相	短 2.49 长 3.06	1.39	542	540	3.269
BaH ₂	$a=7.845$ $b=6.801$ $c=4.175$ 在 598℃ 时转化成 β 相	短 2.67 长 3.28	1.38	522	518	4.156

注: 1kcal/mol=4.184kJ/mol; 1Å=0.1nm。

金属的结构参数见表 2。固体氢化物在 25℃ 的热力学函数见表 3。

当将氢化锂 LiH 加热熔化时, 它能传导电流并能被电解, 在阴极析出金属锂, 在阳极放出氢气, 生成物的原子比符合 1:1, 这又是这类氢化物中含有负氢离子的另一证明。

离子型氢化物都是晶状固体, 一般不溶于各类溶剂中, 但它们遇水或酸即剧烈反应放出氢气, 并生成相应的金属氢氧化物或盐:

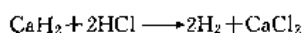


表 3 固体氢化物在 25℃ 的热力学函数

氢化物	CAS 登录号	ΔH_f° kJ/mol	ΔG_f° kJ/mol	$-\Delta S^\circ$ J/(mol·K)
LiH	[7580-67-8]	-91.17	-67.62	79.1
NaH	[7646-69-7]	-56.43	-37.7	62.8
KH	[7693-26-7]	-57.82	-41.0	66.9
RbH	[13446-75-8]	(-54.31)	-30.5	79.5
CsH	[13772-47-9]	-49.87	-30.5	62.8
CaH ₂	[7789-78-8]	-174.27	-136.4	127.2
SrH ₂	[13598-33-9]	(-177)	-138.5	129.7
BaH ₂	[13477-09-3]	190.1	-153.1	125.5

氢化锂是最稳定的离子型氢化物,它可加热至熔点(680℃)而不分解。其他碱金属氢化物在400~500℃范围内都会发生不同程度的分解。含有过渡金属杂质,特别是含铁和镍时,都会降低这些氢化物的分解温度。它们能溶解在熔融的氯化物中而不发生反应。

离子型氢化物的反应活性在很大程度上由样品的存在状态、纯度和分散度决定。反应活性按由锂到铯、钙到钡的次序而增大,氢化钙的活性远不如氢化锂。 CaH_2 与水反应缓和, LiH 、 SrH_2 和 BaH_2 与水反应猛烈,而 NaH 和 CsH 则与水反应十分剧烈,并放出大量热可使产生的氢气燃烧起来。 RbH 和 CsH 甚至可在空气中自燃。在使用碱金属氢化物时,头脑中应有警惕性,因为微细分散的氯化物样品遇到氧化剂时则会剧烈地反应,甚至有发生爆炸的可能。

最有实用价值的离子型氢化物是 LiH 、 NaH 和 CaH_2 。氢化钙是其中最稳定的一种,它用于发生氢气、作为干燥剂和在生产上用于制备硼、钛、钒和其他单质的还原反应中,其优点是使用时操作方便,反应生成的 CaO 、残留的 CaH_2 以及其他副产物都很易于用水洗除。

氢化锂有许多重要用途,因为它微溶于乙醚和类似溶剂中,因而常用于无机和有机的还原反应中,可以用它来制备许多共价型的二元氢化物,它是制备氢化铝锂 LiAlH_4 的原料。

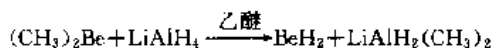
氢化钠有更广泛的用途,因为它比较价廉,并且它又是比金属钠较为温和的还原试剂。商品氢化钠常以两种形式供应:油液分散氢化钠(氢化钠在高沸点烃油中的悬浮液,一般含 NaH 50%)和惰性盐分散氢化钠(氢化钠在氯化钠中的分散试剂,含 NaH 50~70%)。例如在乙酰乙酸的合成中可用氢化钠代替醇钠。氢化钠在100~105℃的温度范围内是一种良好的还原剂。其他一些较重要的用途有:同 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 在约275℃反应可合成 NaBH_4 和 $\text{NaB}(\text{OCH}_3)_3\text{H}$,还原 SiCl_4 用以制备 SiH_4 ,以及参加许多有机还原反应等。用得较多的是将氢化钠溶化在熔融的氢氧化钠中作为钢铁的脱锈剂。

2.2. 共价型氢化物

除了非金属元素与氢生成共价型化合物之外,一些电正性较低的金属与半金属元素能与氢生成共价型的二元氢化物,铍、镁、铝、镓、锡、铅、铋、铊等的氢化物在性质上都接近于共价化合物。

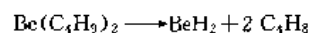
2.2.1. 氢化铍和氢化镁

氢化铍[13597-97-2]是通过 LiAlH_4 对铍化合物在乙醚中的还原反应制备的:



从上述反应得到的氢化铍为乙醚合物。通过烷基铍

的热分解也可以得到氢化铍:



不过产物的纯度很低,而且成本较高。一切铍化合物都是有毒的,应该在惰性气氛中进行操作。用单质直接合成一直未能成功。

用氢化铝锂还原法制得的氢化铍在低温(-196℃)下也能猛烈地同水或甲醇反应。氢化铍加热到125℃,就快速分解放出氢气。另一方面,由热分解得到的氢化铍仅在190~200℃才缓慢分解放出氢气,即使在50℃时同水也不能完全反应。

氢化镁[7693-27-8] MgH_2 曾通过 LiAlH_4 对镁化合物的还原作用来制备。也曾用烷基镁的热分解来制备。现在工业上已能用单质直接合成氢化镁。合成方法是在高温球磨机中进行氢化,连续供给具有新鲜表面的镁和严格控制温度(380~400℃),氢气压力为14.71MPa,产品纯度可达97%。

从单质合成的 MgH_2 是一种灰色粉末,密度1.42 g/cm³,加热到未熔化即分解,生成热为76.15 kJ/mol,它有一定的热稳定性,极缓慢地与水反应,不溶于一般的有机溶剂中。它是一种具有惰性的氢化物,不能用它代替氯化钙作为氢气来源和干燥剂;因为它的碱性很弱,也不能用它代替氢化钠在有机反应中做碱性缩合剂。由氢化铝锂还原法得到的氢化镁却是不稳定的,它有很高的反应活性。氢化镁的性质与合成方法有密切关系,这个特点与氢化铍类似。

2.2.2. 硼和铝的二元氢化物

除了硼、铝和镓外,锡、铅、铋和铊都按照简单化合价规则生成氢化物,这些氢化物都是挥发性化合物,没有实际应用价值。硼和镓的最简单氢化物分子的结构是二聚分子 B_2H_6 和 Ga_2H_6 ,而铝的氢化物是多聚型式的 $(\text{AlH}_3)_x$ 。三氢化铝是一种高能固体燃料添加剂。乙硼烷 B_2H_6 的沸点为-92.5℃,二镓烷 Ga_2H_6 的沸点为139℃,聚合型三氢化铝 $(\text{AlH}_3)_x$ 是没有熔点的固体,在温度高

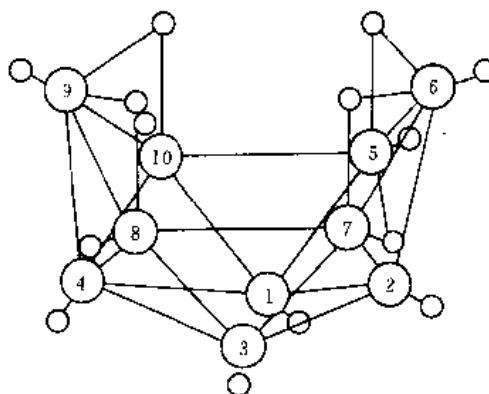


图1 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的结构

于 100℃ 时即开始分解。硼生成一大类氢化物, 在分子中

既有 B-B 键, 又常有奇异的氢桥键 $\overset{\text{H}}{\text{B}}-\text{B}$ 。最稳定的硼氢化物是癸硼烷, 其中 10 个硼原子键合成一个篮子状的结构 (图 1)。

2.3. 过渡金属氢化物

过渡金属中钪族、钛族、钒族以及铬、镍、钨、钼系和钢系的所有元素都能生成二元氢化物, 这些化合物都是深色的或有金属光泽的脆性固体, 但也有些如 UH_3 是深色的粉末。除了钼系的氢化物和 UH_3 外, 这些化合物都有电的传导性和其他金属性质 (如磁性), 所以这些化合物又叫做“金属型氢化物”。这类氢化物大多是用单质直接化合的方法制备的。影响合成反应的因素大体上与离子型氢化物相同, 重要的一点是要得到含氢量极高的产物则必须用极纯的金属做原料。一些含氢量高的物相, 以及在元素周期表中靠后面的过渡金属的氢化物, 则往往需要高到数个大气压的氢气才能制得。

过渡金属氢化物都有很明确的物相, 它们的结构完全不同与母体金属的结构。过去认为这些氢化物都是典型的非整比化合物, 近年来使用纯金属材料所进行的研究表明, 非整比并不是这些化合物的基本性质。只有氧化钯至今仍证明是非整比的, 理想的氧化钯组成应是 PdH , 但迄今为止报道的氧化钯则为 $\text{PdH}_{0.8}$ 。在钼系和钢系的二氢化物 MH_2 中也有些非整比氢化物的例子。

对于过渡金属氢化物中氢原子的存在状态曾有过不少的讨论, 概括起来有三种不同的理论模型: (1) 氢以原子状态存在于金属晶格空隙中; (2) 氢以 H^+ 形式存在于氢化物中, 氢将它的价电子供入氢化物的导带中; (3) 氢以 H^- 形式存在于氢化物中, 每个氢原子从氢化物导带中取得一个电子。模型 (1) 意味着金属晶格没有发生变化, 金属与氢原子间作用不大, 这就不能说明独立的氢化物相的生成。看来它仅能说明金属开始吸氢到生成氢化物之前一阶段中氢溶解在金属中所生成的 α 相。

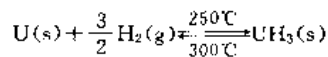
对于生成氢化物相 (β 相), 质子模型和负氢离子模型都有不同程度的应用, 但有时只采用一种模型。其实, 金属型氢化物的某些性质既可用质子模型解释, 也可用负氢离子模型解释。例如在钼系氢化物中, 当氢含量接近整比式 LaH_3 时, 导电性随之降低。对于这个现象, 质子的解释是由 La^{3+} 和 3H^+ 向氢化物导带中供给 6 个电子, 氢含量增大时, 导带趋向于变成满带, 所以导电性降低。而负氢离子模型则认为形成负氢离子时, 氢原子从导带中夺走电子, 越接近 LaH_3 , 3H^- 将导带中电子全部夺走, 导带近乎变成空带, 导致导电性降低。其他现象也有类似两个方面的解释, 并也都能与实验结果一致, 现在还没有统一的结论。

在过渡金属氢化物中, 氢化钛 TiH_2 与氢化锆 ZrH_2

曾被详细研究过。它们由金属在高温下直接氢化来制备。它们有一定的工业应用, 在电真空工艺中 (制造电子管和显像管) 用作吸气剂, 在制造泡沫金属中作为氢源, 也用于金属陶瓷封接和粉末冶金中。

其他金属型氢化物还没有很多工业用途。为了寻找有良好储氢性能的金属材料, 近十几年来, 过渡金属可逆吸放氢的性质十分受重视。人们发现, 在电解水溶液时, 作为阴极的过渡金属材料会吸收大量氢。钯阴极可吸收它本身体积 1000 倍的氢气。当中断电解电流时, 阴极会猛烈地放出它所吸收的氢气, 但该金属仍会保持可观数量的氢于晶格中。电解沉积出来的铁可能含有大量的氢。有许多金属当在高温下曝置在氢气中时会直接吸收氢气。铁、钨、钼、铌和镍的薄片可在高温下被氢气穿透。许多过渡金属吸氢后变脆, 这种现象称为“氢脆”, 竟而成为利用氢气的化工设备中的一项隐患! 利用“氢脆”可制备某些金属粉或合金粉, 成为一种氢粉化的新工艺。在加氢催化工艺中能用作催化剂的金属如钨、钨和镍, 它们的催化活性看来是由于氢在它们的表面上能解离为氢原子, 这种氢原子吸附于金属表面, 且具有很强的反应能力。这些金属所吸收的氢可以在真空下通过加热而大部分释放出来, 但往往会留下少量的氢难于被除净。

铀的可逆吸放氢性质比较典型。在 225~250℃ 的温度下将金属铀放在 101.325kPa 氢气中加热, 它很快吸收氢气, 生成氢化铀 UH_3 。将氢化铀在真空条件下抽除吸附的杂质气体, 然后在 250~300℃ 范围内加热, 它就分解放出氢气:



利用这个可逆吸放氢循环, 可以提纯氢气, 得到超纯氢。由于金属铀与氢化铀有不同的结构, 金属铀吸氢后膨胀, 经数次氢化-脱氢循环后, 金属铀粉化, 变成微细分散状态, 并且处于高度活化状态, 在较低温度下也容易与氢化合, 在空气中会自燃。所以对氢化铀的一切操作都应在氮气或氩气氛中进行。

由于金属铀价格昂贵, 且有放射性, 不适于常规使用。经过近十几年的探索, 发现某些过渡金属合金也可以生成氢化物, 有些具有十分良好的可逆吸放氢的性能, 已经筛选出若干作为“储氢材料”, 对它们的研究已成为当前金属氢化物化学的一个新领域。

2.4. 边界氢化物

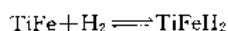
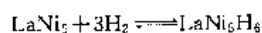
周期表中的 IB、IIB 族和部分 IIIA 族 (In, Tl) 金属的氢化物被划分为边界氢化物。虽然已知有氢化物 CuH_2 和 InH_3 , 但它们不能看作是稳定的真氢化物, 并且也没有实用价值。有报道说在液氮温度下制得了氢化汞和在干冰温度下制得了氢化镉。

3. 过渡金属合金的氢化物

把氢以金属氢化物的形式储存在合金里,是近十多年新发展起来的技术。这类合金基本上是金属间化合物,制备方法一般仍沿用制备普通合金的技术。这类材料有一种特性,当把它们在一定温度和压力下曝置在氢气气氛中时,它们能吸收大量的氢气而生成金属氢化物。在这种情况下,氢很坚实地分布在金属晶格中。

因此,合金氢化物就代表了一种完全新奇的储氢技术,它们与液氢和高压氢相比非常安全,并且有相当高的储氢容量。有些合金所储存氢的量竟可两倍于与合金等体积的液态氢量。

合金氢化物储氢的最典型例子如镧镍合金 LaNi_5 和钛铁合金 TiFe 。它们在一定温度和压力下可以吸收氢气,但当升高温度时它们又会把氢排放出来。在恒定温度下,增加氢压可以吸氢,减低氢压又可放氢,这种可逆吸放氢的性质很有实用意义。



以 LaNi_5H_6 为例,按重量计它所含氢的比数很小,但由于 LaNi_5 的相对密度较大(6.4 左右),所以按体积计算,每单位体积 LaNi_5 却可以储存较大量的氢气。例如每立方米液氢含有 71kg 氢,而每立方米 LaNi_5H_6 却含有 88kg 氢。镧镍氢与其他氢化物的含氢量对比见表 4。镧镍合金吸氢反应只要在 202.7~304.0kPa (2~3atm) 就可逆地进行。从 LaNi_5H_6 释放氢气的速度也很快,略微加热(250℃)就可以把储藏的氢气完全排放出来。排放 1mol 氢气需 31.35kJ 的热能。 LaNi_5 在空气中很稳定,吸放氢的循环可以反复进行,并且性能不发生改变,所以用 LaNi_5 作为一种理想储氢材料有很大实用价值,一个容量为 7L 的小储罐内装 LaNi_5 ,所能储存的氢气(304.0kPa)和一个容积 40L 的 15.2MPa (150atm) 的高压气体钢瓶能容纳的氢气一样多(毛重大致相同)。这样的储罐放在运载工具(如汽车、飞机)上占用体积小,便

于应用。

3.1. 过渡金属合金吸放氢的机制

储氢合金实际应用的关键是它们能吸入和放出同量的氢气而性质不发生变化。吸放氢行为按照各自的吸放氢特征曲线(图 2, 图 3)而随温度和压力变化,随着氢

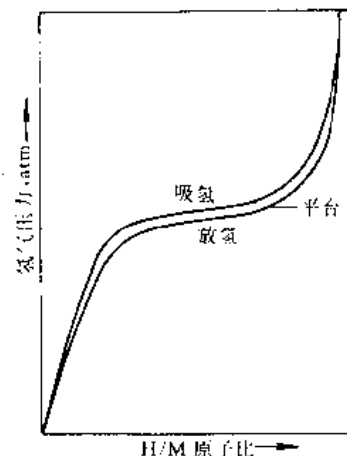


图 2 储氢合金的典型吸氢放氢曲线
1atm = 101.325kPa

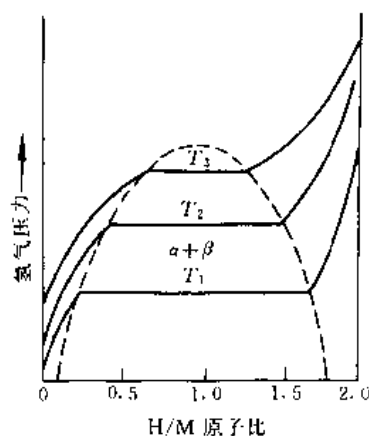


图 3 金属氢化物 MH_2 的压力-组成简图

表 4 若干氢化物含氢量的对比

含氢的化合物	存在状态	密度 g/cm^3	每 g 承载的氢重 g	每 g 储存的标准氢体积 L	每 m^3 储存的氢重 kg
氢气	气 体	0.00008988	1	11.2	0.08988
液氢	液 体	0.0706	1	11.2	70.6
水 (H_2O)	液 体	1	0.11	1.2	110
氢化锂 (LiH)	固 体	0.772	0.125	1.4	96.5
氢化钙 (CaH_2)	固 体	1.902	0.05	0.56	90.6
氢化铝锂 (LiAlH_4)	固 体	0.917	0.105	1.18	96.5
液氨 (NH_3)	液 体	0.725	0.177	1.904	106
镧镍氢 (LaNi_5H_6)	固 体	6.43	0.01	0.157	88
钛铁氢 ($\text{TiFeH}_{1.93}$)	固 体	5.47	0.0185	0.207	101.2

气的被吸入,在恒定温度下压力沿着一个 S 形曲线而升高。但在大量吸收氢的旺盛期,即形成氯化物的化学结合期间,氢气压力基本平稳不变,这相当于曲线上的平台。温度升高时,平台向上方移动,温度降低时平台向下移动。也就是说,温度低有利于吸氢,温度高有利于放氢,因为生成合金氢化物是放热反应,即放出合金氢化物的生成热。

在进行氯化之前,往往需要把合金磨碎成粗粒,然后进行加氢活化。即将合金放在中压至高压的氢气中,在一定温度下使其吸氢,借以除去对吸氢不利的表面障碍物(如氧化膜),然后加温并抽真空排放氢,构成一次“活化循环”。有些合金如 LaNi_5 、 $\text{TiMn}_{1.5}$ 、 $\text{Ti}(\text{Zr})\text{CrMn}$ 等甚易吸氢,在室温下经 2~3 次活化循环便可充分活化,达到最大吸放氢量,可反复使用。另外一些金属和合金如 Mg 、 Mg_2Ni 和 Ti 等需经 10 次左右的活化循环,方可充分活化。在使用中的合金氢化物如果沾带了杂质,例如与过量的水汽接触,而降低了吸氢活性时,则可再加以活化使吸氢能力再生。

3.2. 理想储氢合金的条件要求

储氢合金的性能与冶金条件和合金微细结构密切相关。符合于实用要求的储氢合金应该能达到下列条件要求:(1)价格或制造成本低廉;(2)原料易得;(3)高的储氢容量;(4)容易活化;(5)充放氢的动力学性能优越,即吸放氢速度快;(6)使用安全;(7)对杂质的敏感性不高,即不容易受 N_2 、 O_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 H_2S 等杂质气体毒害;(8)具有确定的化学稳定性和机械稳定性。合金吸氢后晶胞参数改变,甚至发生晶系的改变,经几次吸放氢后,合金便粉化为粒径几十微米的粒子。但可采用表面包覆技术(镀 Cu 或 Ni 等)以增强抗粉化的能力。

当然,要让一种合金完全具备以上所有条件要求是困难的,所以选定一种适用的储氢合金需要进行充分研究,进行全面综合平衡考虑才为合适。

3.3. 国际市场上已有的储氢合金

现在国际市场上已经出现了几个系列的 Hystor 牌号的储氢合金(表 5)。

表中所列三个系列合金,也正是国际上研究得比较有成效的材料,简要介绍如下。

3.3.1. 铁基储氢合金

铁基合金中含钛和其他元素,其特点是价格比较低廉,相对密度较低和有较高的储氢性能,采用特殊熔炼技术使氧含量降至最低,以保证有高的储氢容量。

对于钛铁合金 TiFe 来说,如果氧含量有所增加,氢/金属比值或每公斤 TiFe 的储氢量便会显著地降低。用电子探针分析和 X 射线衍射分析发现,由于氧的存

表 5 Hystor 储氢合金型号及其氢化物

储氢合金型号	合金组成	氢化物
100 系列 (铁基合金)		
101	TiFe	TiFeH_2
102	$\text{Ti}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})$	$\text{Ti}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{H}_2$
103	$\text{Ti}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})$	$\text{Ti}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{H}_2$
200 系列 (镍基合金)		
201	CaNi_5	CaNi_5H_6
202	$(\text{Ca}_{0.7}\text{M}_{0.3})\text{Ni}_5$	$(\text{Ca}_{0.7}\text{M}_{0.3})\text{Ni}_5\text{H}_6$
203	$(\text{Ca}_{0.2}\text{M}_{0.8})\text{Ni}_5$	$(\text{Ca}_{0.2}\text{M}_{0.8})\text{Ni}_5\text{H}_6$
204	MnNi_5	MnNi_5H_6
205	LaNi_5	LaNi_5H_6
206	$(\text{CFM})\text{Ni}_5$	$(\text{CFM})\text{Ni}_5\text{H}_6$
207	$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$	$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}\text{H}_6$
208	$\text{MnNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$	$\text{MnNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{H}_6$
209	$\text{MnNi}_{4.15}\text{Al}_{0.85}$	$\text{MnNi}_{4.15}\text{Al}_{0.85}\text{H}_6$
300 系列 (镁基合金)		
301	Mg_2Ni	$\text{MgH}_2 + \text{MgNiH}_4$
302	Mg_2Cu	$2\text{MgH}_2 + \text{MgCu}_2$

注:1. M 代表混合稀土金属。

2. CFM 代表无镧混合稀土金属。

在,在合金中生成了稳定的 $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ 物相,这种物相在 TiFe 被氢化的条件下不与氢作用,因而它成为一种惰性物相而稀释了 TiFe 基块。按照 $\text{Fe}_7\text{Ti}_{10}\text{O}_3$ 化学组成,氧对合金储氢容量的影响是十分显著的,即每个氧原子能拖住 5.7 个铁和钛原子。换句话说,1% (重量) 的氧杂质能阻止 19% (重量) 的铁和钛应有的吸氢能力。

在钛铁合金中细心地有控制地加入稀土金属,可以夺取氧原子而免于生成氧化物相。稀土相在合金中的微细分布使合金更容易活化。向 TiFe 合金中熔入混合稀土金属可使最后氧含量直线下降。Hystor 101 的典型氧含量为 0.03~0.04% (重量)。在储氢合金的炼制过程中,控制杂质氧的含量是十分重要的。氧杂质含量高会使合金吸氢性能变差。所以合金通常均是在惰性气体保护下或隔绝空气的条件下制备。

Hystor 101 是加入了稀土混合金属的 TiFe 合金。它在电子显微镜下的微细晶相结构见图 4。在基块中分散着圆球状的稀土金属微粒。这种合金吸氢至饱和时含有 1.8% (重量) 的氢,含稀土的 TiFe 合金比 TiFe 合金更容易活化。结构上的原因是 Hystor 101 含有均匀分布的富于稀土的微粒。

Hystor 102 和 103 是铁基合金组成的有用推广。102 是掺锰的改进 TiFe 合金,它在实用上的突出优点是可在室温下活化。这样就可以用廉价的铝制容器来作储氢器。103 是镍改制的合金,它把氢压平台降低到低于

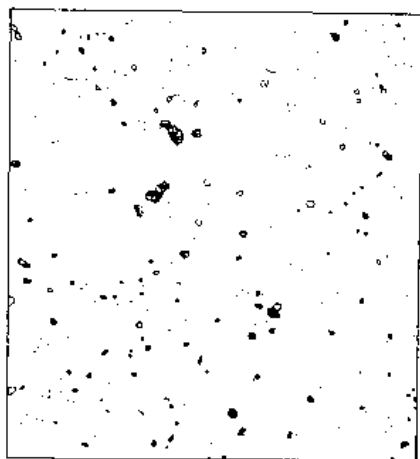


图 4 掺有混合稀土金属的 TiFe 合金电子显微晶相结构

101.325kPa (1atm), 可在低压下氢化, 这对于制做氢压机这类应用是有利的。在此种应用中, 在 101.325kPa (1atm) 下令合金氢化。使用高压氢时, 将储氢器在控压下加热, 可以得到高压氢气。

3.3.2. 镍基储氢合金

镍基合金的特点是比较可以容忍氢气中的较多气态杂质。这个系列合金氢化物的典型等温放氢曲线见图 5。由图可见, 这个系列合金氢化物的放氢平台可有较宽范围; 有的低于 101.325kPa (1atm), 有的高于 101.325kPa (1atm), 可供实际应用选择。

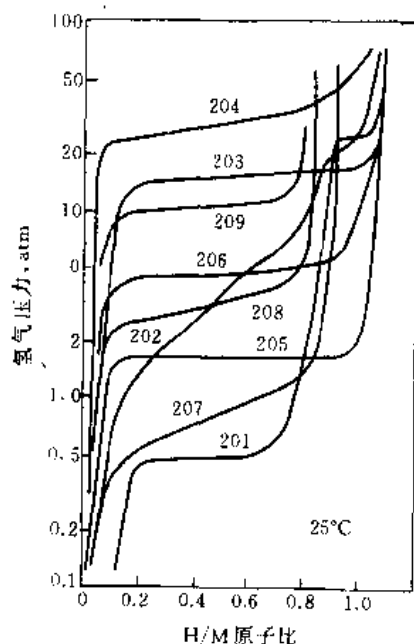


图 5 镍基合金系列在 25°C 的等温放氢曲线
1atm=101.325kPa

Hystor 205, 即 LaNi_5 合金, 是从低压氢源 (如实验室电解器发生的氢) 吸放氢气的理想材料。由于这种合金的价格昂贵, 可用钙或混合稀土金属改制的镍基合金 201、202 或 206 作为代用材料, 因为它们的价格低得多, 特别是 CaNi_5 , 不仅价格低廉, 而且钙含量高, 其密度较低, 可以在低于 101.325kPa (1atm) 下吸氢, 吸氢和放氢压差较小, 这些作为储氢材料都是极优的特点。但由于放氢平台的压力低于 101.325kPa (1atm), 必须给它加热才能很好地放氢。

金属氢化物 202、203 和 204 比 201 有递增的混合稀土金属含量, 并相应的有较高压力的放氢平台。这些合金适合于作为有高压要求的储氢材料。它们的氢化物在没有外加热源时也可放氢。202 合金氢化物的放氢曲线是倾斜的, 它特别适用于在充氢或放氢过程中需要连续控制氢含量变化的情况。

207 是 LaNi_5 的低压改型品种; 208 是一种廉价镍基合金; 209 是一种铁改制的 204, 它吸氢和放氢的压差很低, 适用于中压储氢的用途中。

所有这些镍基合金的一个共同特点是能够吸收中等纯度, 如 99.9% 的氢气, 杂质可以是水分、 CO_2 、 CH_4 等, 而放出氢气的纯度可以超过 99.999%。如果这类合金在连续使用循环中沾染了杂质, 可以将合金再活化回到原状再继续使用。

3.3.3. 镍基储氢合金

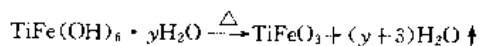
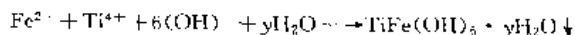
镍基储氢合金是可用于汽车能源的第一个储氢合金系列。它们的特点是轻, 而且具有较高的储氢量, 但放氢温度稍高 (300°C)。Hystor 301 和 302 都是以氢化物形式运输氢的较好备用材料, 其储氢量可达 3.6~3.8% (重量)。

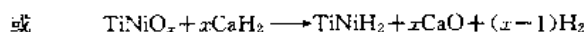
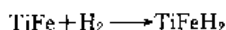
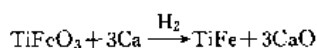
3.4. 化学合成法制备储氢合金

中国在 80 年代进行储氢材料的研究, 发展了一系列储氢合金化学合成法, 用简单技术和较低成本获得了易于活化和吸氢量高的三个系列的储氢材料。

3.4.1. 钛系合金

用水解共沉淀还原法制取钛系合金。利用试剂级 TiCl_4 - FeCl_3 、 TiCl_4 - NiCl_2 或 2TiCl_4 - NiCl_2 按配比的混合物在碱性水溶液中的水解, 得到 TiFe 、 TiNi 或 Ti_2Ni 的水合氧化物沉淀, 经收集、烘干脱水得到活性氧化物, 再用氢化钙作还原剂, 可以将氧化物还原成合金或合金氢化物。反应式为:

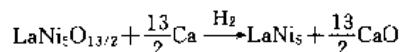
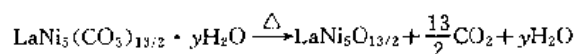
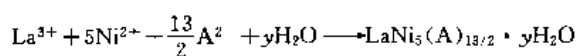




利用以上原理,也成功地直接从高品位钛铁精矿制得TiFe合金,这就极大地降低了此种材料的生产成本。

3.4.2. 镍系合金

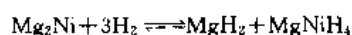
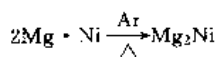
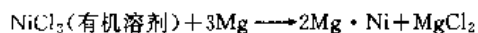
用共沉淀还原法制取镍系合金。将试剂级LaCl₃和NiCl₂按金属原子比La:Ni=1:5溶在水中,选定适宜浓度,并加入适宜的沉淀剂如碳酸铵或草酸铵,将(LaNi₅)¹³⁺沉淀为碱式碳酸盐或草酸盐,将沉淀物烘干、煅烧成混合氧化物,然后在氢气氛中用氢化钙或金属钙还原成合金LaNi₅,反应方程式如下:



式中A²⁻代表沉淀剂离子,如CO₃²⁻,也可以是草酸根、柠檬酸根等。用类似方法也可成功地制备取代型改制镍系合金LaNi₄M, M为Al、Mn、Fe、Co等等。

3.4.3. 镁系合金

由于镁是活泼金属,不能用上述方法合成镁系合金,中国的科技人员利用金属镁的化学活泼性,设计了置换扩散法。将无水盐NiCl₂或CuCl溶解在有机溶剂(如乙腈、二甲基甲酰胺)中,用过量镁粉进行置换,铜或镍平稳地沉积在镁上,取出洗净烘干,放在高温炉中,在保护气氛下以600℃进行热扩散使合金均匀化。得到Mg₂Ni或Mg₂Cu。此种合金经电子显微镜检查,表面上有很多裂缝,有很高的活性,极易活化,并具有符合于理论的优越吸氢性能。



用上述方法合成的储氢合金具有以下几个优点:

(1) 制得的合金是有一定颗粒度的粉末,不需再经磨碎,有很好的表面性质和较高的储氢容量。

(2) 制得的合金很容易活化,一般经四五次活化循环即可达到理论储氢量。而熔炼的合金一般需20次活化循环。

(3) 不需高纯金属作原料,而是用工业品级的金属盐作为原料。

(4) 合成方法简单,能源消耗低。

(5) 有可能降低成本。

(6) 为废旧储氢材料的再生利用开辟了途径。

3.5. 储氢器

最近几年国际市场上已出现装填储氢材料的储氢罐,包括各种大小组合的储氢器和汽车用储氢器。

将磨碎至细粒的储氢合金在氢气氛中高温压结,成为中心穿孔的圆饼,将这种圆饼用轻金属片间隔叠加,再从中心插入一支气体导管把它们串起来,然后把这个组合放入一支高合金钢管中。这种钢管的直径可以是30mm至200mm不等,依储氢器的储氢容量要求而定。数支这种充装了储氢合金元件的管子用导管并联,装入储氢器外壳体中。单元管子与总体外壳之间的空隙在外壳上有出入口管与外界相通,这是用于向空隙夹层中充入冷水或热水,为充、放氢时之用。并联的数支单元储氢管通过一带阀门的总导出管向外伸出。

每支单元储氢管的出口前面都装有一块成型的多孔烧结金属,起过滤的作用,因为储氢合金经长期反复使用会有部分粉化,多孔烧结金属可将充入或放出的氢气过滤,使粉化合金不致被吹入氢气流中而造成管道堵塞。

向储氢器充入氢气时,由于储氢合金吸收氢气成为氢化物的反应是放热反应,所以需向储氢器夹套空隙中通入冷水(20℃),一般充氢压力为5.1MPa(50atm)。需放氢时,可向夹套中通入热水(80℃),放氢压力一般为0.2MPa(2atm)。

对于应用于汽车的储氢器可设计成能放入汽车后座空间的大小和形式,一般工业用的储氢器则为圆柱形,还可以数个储氢器并联,组合在一起成为储氢器组,在工业上可有多种应用。

储氢器的设计应能达到如下要求:(1) 高的储氢容量;(2) 能快速充氢和放氢;(3) 操作安全;(4) 使用寿命长。

3.6. 合金氢化物作为多功能材料

储氢材料不仅可用于储存和运输氢作为能源载体,还可以利用它们可逆生成金属氢化物的反应把它们应用于许多其他科技领域。例如,可用于平衡电站负荷。在非高峰负荷时,利用多余电力电解水产生氢气,储存在储氢器里;在高峰负荷时,令储氢器中的氢化物分解,放出氢气供给燃料电池发生电能补入电网,以补偿高峰负荷时的电力不足。可用储氢器捕收化工企业排放的未充分利用的放空氢气。储氢材料可作为燃料电池和可逆蓄电池的电极。在镍-氢可逆电池中,利用如LaNi₅基的多元合金La-Ni-Co-Nd-Si材料作为阴极,可在电池充电时吸收发生的氢气,可降低电池的工作压力,组成密闭系统,并在电池放电时向电池反应供氢,使镍-氢电池获得了更为

广泛的使用前景。储氢器可在高温下供给高压氢,应用为高压氢泵。利用生成合金氢化物时的热效应可以储热和致冷,应用于空调、热泵和热敏器件。也可以利用吸氢材料对氢气的选择性吸收提供超纯氢气。此外,还可利用吸氢材料对氢和氘的吸收速率的不同,有可能应用于氢同位素的分离等等。过渡金属合金氢化物的研究已为新能源的开发利用以及一系列其他高科技领域带来了奇异的前景。

4. 络合金属氢化物

络合金属氢化物是一类在工业上和许多不同化学领域中有重要用途的化合物。氢化铝锂 [16853-85-3] LiAlH_4 、硼氢化钠 [16940-66-2] NaBH_4 和硼氢化钾 [13762-51-1] KBH_4 都已是大批量商品。已经合成了许多其他铝氢化物和硼氢化物。形成这类络合氢化物的结构基础是ⅢA族元素的氢化物 BH_3 和 AlH_3 , 是缺电子的不能独立存在的基团, 它们能成为负氢离子 H^- 的接受体, 生成正四面体离子 AlH_4^- 和 BH_4^- 。电正性高的金属元素可以同它们生成离子型盐, 即 $\text{Li}^+ [\text{AlH}_4]^-$ 和 $\text{Na}^+ [\text{BH}_4]^-$; 电正性低的元素则生成共价型化合物如 $\text{Be} [\text{BH}_4]_2$ 和 $\text{Al} [\text{BH}_4]_3$, 后两种化合物是含共价氢桥的物种 (图 6)。

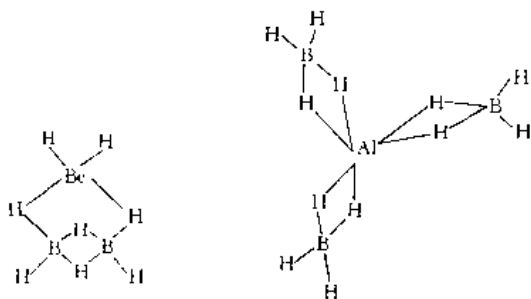


图 6 硼氢化铍和硼氢化铝的结构

国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对上述两类络合物建议的国际命名是“四氢合铝酸盐”和“四氢合硼酸盐”, 但目前还常用其简化名, 如 LiAlH_4 为氢化铝锂, NaBH_4 为硼氢化钠。

4.1. 金属铝氢化物

氢化铝锂为火箭高能燃料之一, 在工业上和化学工作中是一种重要的高效还原剂。铝氢化物已有许多种化合物, 它们的物理性质见表 6, 其中已成为商品的为 LiAlH_4 和 NaAlH_4 。

4.1.1. 氢化铝锂

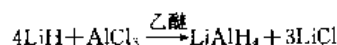
4.1.1.1. 合成方法 LiAlH_4 的合成方法一直沿用 Schlessinger 在 1947 年发现的工艺过程, 令粉末状氢

表 6 一些铝氢化物的物理性质

氢化物	溶解度(25℃), g/100g 溶剂			热稳定性 分解温度, °C	密度 g/cm ³
	Et_2O	THF	DMC		
LiAlH_4	30~35	13	10	120	0.917
NaAlH_4	不溶	20	15	183	1.28
KAlH_4	不溶	微溶	溶解	>200	1.33
CsAlH_4	不溶	不溶	溶解		2.84
$\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$	不溶	溶解			
$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$	不溶	溶解			

注: Et_2O 为乙醚; THF 为四氢呋喃; DMC 为乙二醇二甲醚。

化锂在乙醚中同三氯化铝反应:



这个反应按 AlCl_3 计算产率可达 86%。反应完成后 LiCl 沉淀出来, LiAlH_4 溶解在乙醚中, 分离出清液并蒸干, 即得到白色的晶状盐 LiAlH_4 。工业合成的工艺流程见图 7。

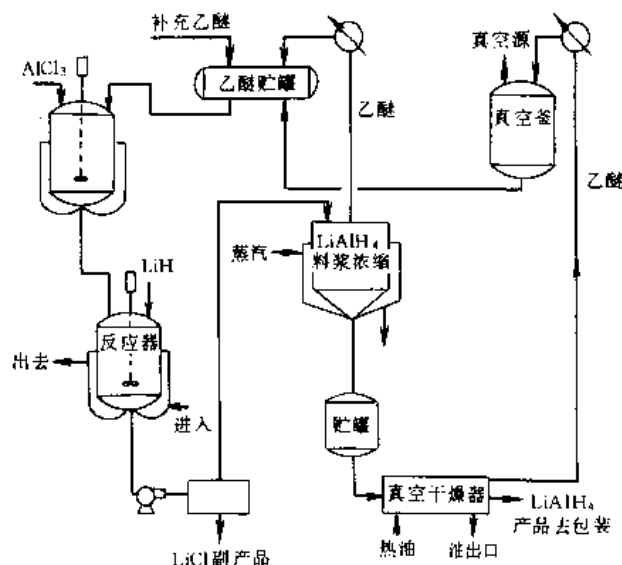
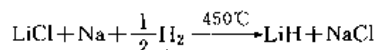


图 7 LiAlH_4 生产工艺流程图

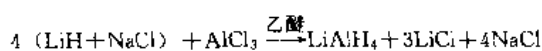
这种合成方法存在以下问题: (1) 需要加入一些预先合成的 LiAlH_4 做引发剂, 否则反应难于控制; (2) 要求使用过量和高度粉细的氢化锂; (3) 锂的利用率只有 3/4, 未利用部分转化成对反应无用的 LiCl , 而锂又是稀缺昂贵的材料。自 50 年代以来, 曾有许多化学家试图改进 LiAlH_4 的合成方法, 但成效甚少。

1982 年中国科研人员在实验室实现了 LiAlH_4 合成方法的一种改革, 利用金属还原氢化反应, 由 LiCl 和金属钠生产 LiH , 用于合成 LiAlH_4 。副产物 LiCl 循环使用, 降低了 LiAlH_4 的生产成本。这个循环法的反应程序为:

(1) 金属还原氢化反应:



(2) 合成氢化铝锂:



(3) 蒸发乙醚溶液得到 LiAlH_4 ，乙醚回收循环使用。

(4) 将固体残渣 (LiCl 、 NaCl) 分离，分离出来的 LiCl 返回反应程序 (1) 循环使用。

本法的优点是：用价廉的金属钠和氯化锂代替昂贵的金属锂用于合成 LiH ；反应温度从直接合成 LiH 的 720°C 降为 450°C ；氯化锂可回收循环使用有利于降低成本；采取措施降低合成反应温度，本法可在室温进行，避免了 Schlessinger 反应中的一些困难。

4.1.1.2. 性质和用途 氢化铝锂是一种白色晶状固体，在室温和干燥空气中是相对稳定的，但它对潮湿空气和含质子溶剂极为敏感，会快速反应放出氢气。密度为 0.917g/cm^3 ，熔点高于 140°C ，但在 120°C 开始分解，在醚类溶剂中有较好的溶解度，所以它的许多化学反应常在水无醚类（乙醚、四氢呋喃）中进行。

氢化铝锂经长时间放置会自发分解，颜色变灰和纯度降低。痕量的微细分散的金属杂质会加速它的分解作用。它在醚类溶剂中有缔合作用，例如在 0.08mol/L 的乙醚溶液中，表观分子量相当于 $(\text{LiAlH}_4)_2$ ，而在 0.8mol/L 的溶液中表观分子量相当于 $(\text{LiAlH}_4)_3$ ，这可能是由于分子间有氢键的缘故。

氢化铝锂除了可用作火箭燃料添加剂之外，它是一种很活泼的还原试剂，可用它制备多种金属和非金属的氢化物和络合金属氢化物，特别是它是有机化合物的一种选择性官能团还原剂，例如将卤代烃还原成烃、羰基还原成羟基、羧基还原成伯醇、酰胺还原成胺、硝基还原成氨基、腈还原成氢腈、腈还原成伯胺等等。在精细有机合成中十分有用。氢化铝锂的一些重要反应见图 8。

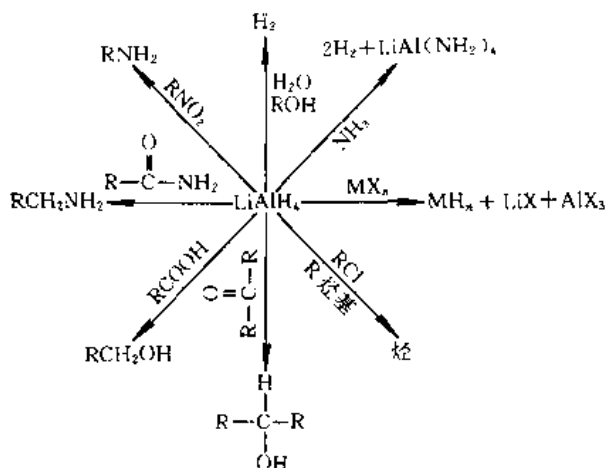


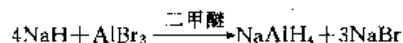
图 8 氢化铝锂的一些重要反应

4.1.2. 氢化铝钠

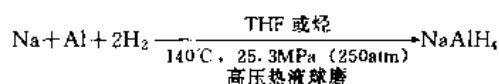
氢化铝钠 NaAlH_4 是一种白色晶状固体，密度为

1.2g/cm^3 ，在 180°C 时分解，生成热 $\Delta H^\circ_{298} = -113\text{kJ/mol}$ 。在室温和干燥空气中是稳定的，它对湿气和含质子溶剂极为敏感，不溶于乙醚，但易溶于四氢呋喃和乙二醇二甲醚中。

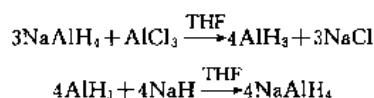
氢化铝钠最早是由 Schlessinger 和 Finholt 用下列反应制得的：



反应后滤去 NaBr ，蒸除二甲醚，即得到固体产物 NaAlH_4 。后来 Ashby 用单质高压合成法，以四氢呋喃或烃类为反应介质，以三乙基铝做催化剂，得到产率为 99% 的氢化铝钠：



后来 Finholt 又提出了循环合成法：



这个方法产率可达 98%。在生产过程中可将 75% 的产物循环使用，每一次循环增益出 25% 的产品。

氢化铝钠的反应性能同氢化铝锂相似，反应产物的产率也接近，但由于溶解性的不同，有些地方限制了氢化铝钠的应用。

4.2. 金属硼氢化物

硼的氢化物称为硼烷，现已知有二十几种硼烷类化合物。硼烷类化合物是一大类重要氢化物（见硼化合物 2. 有机硼化合物）。由硼烷化学衍生出的一个重要分支，即金属硼氢化物 $\text{M}(\text{BH}_4)_x$ 的化学，式中 M 为金属元素， x 为该金属原子的氧化数（ $x=1\sim 4$ ）。能生成硼氢化物的金属元素见表 7。

在这些众多的硼氢化物中，重要的并有工业生产的化合物是 LiBH_4 、 NaBH_4 和 KBH_4 。仅以 NaBH_4 为典型作简要介绍。

(1) 硼氢化钠的合成方法 硼氢化钠在工业上是由氢化钠和硼酸三甲酯反应生产的，工艺流程见图 9（在此图中并有由硼氢化钠制备硼氢化钾的过程）。

工业生产的基本反应如下：

① 硼酸三甲酯与油液分散氢化钠在 250°C 反应：



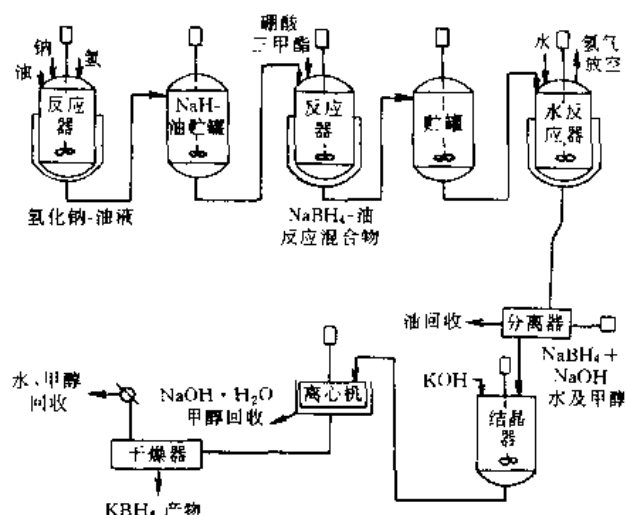
② 用水从油液中溶取 NaBH_4 ，此时甲醇钠水解成甲醇和 NaOH 。

③ 用异丙胺萃取 NaBH_4 ，干燥并蒸发，得到固体 NaBH_4 ，产率高于 90%。

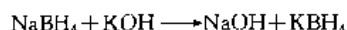
表 7 能生成硼氧化物的元素

Li	Bc											
Na	Mg											
K	Ca	Ti (II)	Cr	[Mn]	[Fe]	[Co]	Ni	[Cu]*	Zn	Al		
Rb	Sr	Zr (IV)						[Ag]*	[Cd]	[Ga]		
Cs	Ba	Hf (IV)						Au		[In]		
										Tl(I)		
		La	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		U	NP									

注：下面划线的元素能生成稳定的简单硼氢化物 $M[BH_4]$ ；未划线元素硼氢化物仅能与同一族的其他氢化合物一起分离得到；带方括号的元素在室温下生成不稳定的硼氢化物，但可能在低温下分离得到；带*号的元素可以生成被膦或取代膦稳定化的硼氢化物。

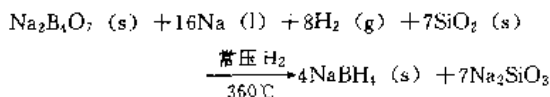
图 9 NaBH_4 和 KBH_4 生产流程图

如向 NaBH_4 碱性水溶液中加入可溶性钾盐或 KOH ，发生交换反应。因 KBH_4 有较低溶解度，析出晶体，过滤得到晶状盐：



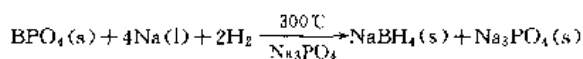
以上的工业生产工艺流程比较冗长,工序繁多。中国学者则利用金属还原氢化反应通过固相反应一次合成了硼氢化钠。从下述两种方法中都可以得到硼氢化钠。

(a) 令无水硼砂、金属钠和二氧化硅在氢气中进行固相反应:



用液氨或异丙胺从固体产物混合物中萃取 NaBH_4 。

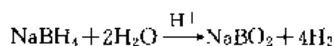
(b) 用磷酸硼(磷酸与硼酸的反应产物)作为原料进行金属还原氢化反应, 在反应混合物中掺以无水磷酸三钠作为稀释剂, 以防止反应过于猛烈, 反应如下:



然后用液氨从产品混合物中萃取 NaBH_4 。

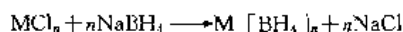
(2) 硼氢化钠的性质和用途 硼氢化钠是一种白色晶状固体, 具有良好的热稳定性, 它有吸湿性, 并能生成一种二水合物 $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。它能溶于许多溶剂中, 包括水、醚类、胺类和多元醚等。

硼氢化钠在水溶液中的稳定性决定于溶液的温度和酸碱性,温度高和酸性有利于它的水解,溶液的碱性越强便越稳定。

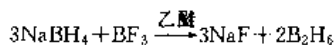


完全水解时,每克 NaBH_4 可生产 2.37L 氢气。在碱性溶液中放氢作用受到抑制。外国市场上有一种氢气发生剂是由固体 NaBH_4 和一种可溶性固体的酸如硼酸、草酸或氯化铝等的混合物压制成的药片,其中还含有微量金属盐如 CoCl_2 、 NiCl_2 、 FeCl_2 或 CuCl_2 等作促进剂。把这种药片投入水中便会平稳地放出氢气。

许多无机卤化物与硼氢化钠发生交换反应，生成相应的金属硼氢化物：



金属硼氢化物多数在室温下不稳定，上列反应需在低温下进行。硼氢化钠同三氟化硼乙醚溶液反应，定量地产生乙硼烷 B_2H_6 。这是生产乙硼烷的主要反应：



在水溶液中 NaBH_4 是一种强还原剂,它同金属离子的反应可能导致 4 种结果:①将金属离子还原至低氧化态,如 $\text{Ce}(\text{IV})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 、 $\text{Ti}(\text{IV})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 等都能被还原至低价;②使 Ag^+ 、 Bi^{3+} 、 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Se^{4+} 、 Al^{3+} 等,还原成单质金属;③使 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等,形成金属硼氢化物;④生成挥发性的氢化物,例如锡烷、锗烷、砷化氢和铋化氢。

硼氢化钠主要作为有机化合物的官能团还原剂,特别是对有空间位阻的官能团,一般没有副产物,并可得到定量的产率。它的还原活性弱于氢化铝锂,所以在过强还原剂 LiAlH_4 不适用的情况下, NaBH_4 便成为很合适的选择。硼氢化钠对一些官能团的还原作用见表 8。

表 8 硼氢化钠的还原作用

官 能 团	还 原 产 物
醛	伯醇
酮	仲醇
酰氯	伯醇
内酯	二醇
氧过氧基	醇
吡啶盐	邻羟基衍生物
亚砷	硫 醇

203~290 页,科学出版社,北京,1984 年。

2. 申泮文、曾爱冬编,《氢与氢能》,61~80 页,110~122 页,科学出版社,北京,1988 年。
3. 申泮文、汪根时、张允什、周作祥、宋德英,“新型储氢材料及其应用学术讨论会论文汇编”,载于《南开大学金属氢化物化学研究进展(1980~1990)》,215~222 页,1990 年。
4. Ashby, E. C., “Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry”, vol. 8, Academic Press, 1966.
5. James, B. D., “Progress in Inorganic Chemistry”, vol. 11, Interscience Publishers, 1970.
6. Bailar, J. C., Jr. (ed.), “Comprehensive Inorganic Chemistry”, vol. 4, pp. 355~452, Pergamon Press, 1973.

基本参考文献

1. 申泮文、张靛华编,《无机化学丛书·第一卷·专题 2》,

qingjiaxianhua

氢甲酰化 Hydroformylation 见羰基合成。

qingkun

氢 醌 Hydroquinone 见苯二酚。

qinglizi huodu

氢离子活度 Hydrogen Ion Activity

潘秀荣 国家标准物质研究中心

1. 基本概念	85	3.3. pH标度的一致性	89
1.1. 活度	85	4. 水溶液 pH 测量	90
1.1.1. 相对活度	85	4.1. pH测量原理	90
1.1.2. 平均离子活度	86	4.2. pH测量装置	90
1.1.3. 离子活度	86	4.2.1. 参比电极与液接界	90
1.2. pH的定义	86	4.2.2. 玻璃电极	90
2. pH 基准	86	4.2.3. pH测量电池	91
2.1. pH(S)值的确定	86	4.2.4. pH计	91
2.1.1. 酸度函数的测定	86	4.3. 温度控制与补偿	91
2.1.2. 银-氯化银标准电极势的测定	86	4.3.1. 温度对 pH 值的影响	91
2.1.3. 氢离子活度系数的约定	87	4.3.2. 温度控制	91
2.1.4. pH(S)值的计算	87	4.3.3. 温度补偿	91
2.2. pH 标准缓冲溶液	87	4.4. 测量过程	92
2.2.1. pH 标准缓冲溶液的作用与条件	87	4.4.1. 测量准备	92
2.2.2. pH 标准缓冲溶液的性质	87	4.4.2. 测量装置校准	92
2.2.3. pH 标准缓冲溶液的组成及 pH(S)值	87	4.4.3. 试样测定	92
3. pH 标度	88	4.5. 测量结果	92
3.1. OIML 关于水溶液 pH 标度的国际建议	88	4.5.1. 报告内容	92
3.2. IUPAC 推荐的 pH 标度	88	4.5.2. 误差分析	92
3.2.1. pH(RVS)标度	88	5. pH 值与氢离子活度	92
3.2.2. pH(PS)标度	88	参考文献	93
3.2.3. pH(OS)标度	88		

1. 基本概念

1.1. 活度

1.1.1. 相对活度^[1,2]

物质 B 的相对活度用符号 a_B 表示, 其定义为:

$$a_B = \exp \left[-\frac{\mu_B - \mu_B^0}{RT} \right] \quad (1)$$

式中 μ_B ——物质 B 的化学势, J/mol;

μ_B^0 ——物质 B 的标准化学势, J/mol;

R ——气体常数, 8.314510(70)^①, J/(mol·K);

T ——热力学温度, K;

$$T = (273.15 + t) \text{ K}.$$

从式(1)看出, a_B 是相对于标准状态的活度。所谓标准状态是一个具有理想性质的假想状态。溶液中物质 B 的标准状态就是 a_B 等于 1 的状态, 是一个溶质 B 的平均质量摩尔浓度等于 1, 同时平均离子活度系数也为理想值 1 的假想溶液。

① 括号内的数字是给定值的不确定度。

1.1.2. 平均离子活度^[1]

若物质 B 是电解质, 在水溶液中要离解成正负离子, 需引用平均离子活度这一概念。平均离子活度用 a_{\pm} 符号表示, 其定义为:

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} / m^0 \quad (2)$$

式中 m_{\pm} ——平均离子质量摩尔浓度, mol/kg;

γ_{\pm} ——平均离子活度系数;

m^0 ——标准状态的标准质量摩尔浓度, 1 mol/kg。

设溶液中物质 B 的一个分子可离解为 ν_+ 个正离子和 ν_- 个负离子, 则溶液中正负离子的浓度用 m_+ 和 m_- 表示, 它们分别等于 $\nu_+ m$ 和 $\nu_- m$ 。平均离子质量摩尔浓度和平均离子活度系数可分别定义为:

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (3)$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (4)$$

式中 $\nu = \nu_+ + \nu_-$ 。

1.1.3. 离子活度^[2]

物质的活度和平均离子活度不仅具有热力学意义, 而且可从实验测得, 而离子活度没有热力学意义, 也不能从实验测得, 然而它是理论处理时常用的一个约定量。分别用 a_i 和 γ_i 表示离子的活度和活度系数, 二者有如下关系:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (5)$$

对 1-1 价电解质水溶液, 在离子强度小于 0.01 时, 可以假定:

$$\gamma_{\pm} = \gamma_+ = \gamma_- \quad (6)$$

即离子活度系数 γ_i 等于平均离子活度系数 γ_{\pm} 。据此, 可通过 Debye-Hückel 公式估算离子活度系数:

$$\lg \gamma_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \quad (7)$$

式中 A —— Debye-Hückel 理论常数;

B —— Debye-Hückel 另一理论常数;

a_i ——以 nm 为单位的离子大小参数;

I ——电解质溶液的离子强度, mol/kg;

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$$

Z_i ——正、负离子的价数。

1.2. pH 的定义^[1,3]

pH 的理论定义是氢离子活度的负对数, 即:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}} = -\lg m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} \quad (8)$$

pH 的实用定义是

$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}) - \frac{(E_{\text{X}} - E_{\text{S}})F}{RT \ln 10} \quad (9)$$

式中 $\text{pH}(\text{S})$ ——标准缓冲溶液的 pH 值;

$\text{pH}(\text{X})$ ——被测溶液的 pH 值;

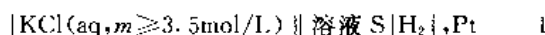
F ——法拉第常数;

R ——气体常数;

E_{S} ——电池 I 的电动势, V 或 mV;

E_{X} ——被测溶液取代电池 I 中的标准溶液时测得的电池电动势, V 或 mV。

参比电极



2. pH 基准^[3]

2.1. pH(S)值的确定

2.1.1. 酸度函数的测定

酸度函数定义如下:

$$-\lg(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) = -\lg(m_{\text{H}} \gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}}) \quad (10)$$

酸度函数可通过对 H^+ 和 Cl^- 可逆响应的无液接界电池 II 电动势的测量而得到。



在电池 II 中充入含有不同浓度的 KCl 或 NaCl (如 0.005、0.01、0.015、0.02 mol/kg) 的标准缓冲溶液, 分别测定电池电动势 E_i 。用下式计算相应的酸度函数值:

$$-\lg(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})_i = \frac{(E^0 - E_i)F}{2.303RT} + \lg m_{\text{Cl}, i} \quad (11)$$

在 Cl^- 浓度小于标准缓冲溶液浓度的条件下, 酸度函数与 m_{Cl^-} 有如下线性关系:

$$-\lg(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})_i = -\lg(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})^0 + a m_{\text{Cl}, i} \quad (12)$$

通过线性回归, 并外推至 m_{Cl^-} 等于零, 求得 $-\lg(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})^0$, 即标准缓冲溶液中不存在 Cl^- 时的酸度函数值。

2.1.2. 银-氯化银标准电极势的测定^[4]

式 (11) 中 E^0 是银-氯化银标准电极势。通过用几个已知准确质量摩尔浓度的盐酸溶液取代电池 II 中的标准缓冲溶液, 逐次测定电池的电动势 E_i ; 选用合适的公式计算盐酸的平均活度系数 γ_{HCl} ; 根据 Nernst 公式, 用最小二乘法求出测定温度下的 E^0 值。

2.1.3. 氯离子活度系数的约定^[3]

单独离子的活度系数不能测得, 为了使 $\text{pH}(\text{S})$ 值有一个公认基础, Bates-Guggenheim 推荐下式计算氯离子活度系数:

$$-\lg \gamma_{\text{Cl}} = \frac{A \sqrt{I}}{1 + 1.5 \sqrt{I}} \quad (13)$$

它与式 (7) 不同之处, 仅在于用 1.5 代替了 $B a$, 适用于离子强度小于 0.1 mol/kg 、温度范围为 $0 \sim 95^\circ\text{C}$ 的水溶液。式中 A 值列于表 1 中。

表 1 不同温度下的 Debye-Hückel 理论常数 A 值

温度 ℃	A		温度 ℃	A	
	质量标度	体积标度		质量标度	体积标度
0	0.4918	0.4918	50	0.5341	0.5373
5	0.4952	0.4952	55	0.5393	0.5432
10	0.4988	0.4989	60	0.5548	0.5494
15	0.5026	0.5028	65	0.5504	0.5585
20	0.5066	0.5070	70	0.5562	0.5625
25	0.5108	0.5115	75	0.5623	0.5695
30	0.5150	0.5161	80	0.5682	0.5767
35	0.5196	0.5211	85	0.5750	0.5842
40	0.5242	0.5262	90	0.5817	0.5920
45	0.5291	0.5317	95	0.5886	0.6001

2.1.4. $\text{pH}(\text{S})$ 值的计算

根据 pH 的理论定义, 用下式计算 $\text{pH}(\text{S})$ 值

$$\text{pH}(\text{S}) = -\lg a_{\text{H}} \cong -\lg (a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}})^0 + \lg \gamma_{\text{Cl}} \quad (14)$$

2.2. pH 标准缓冲溶液2.2.1. pH 标准缓冲溶液的作用与条件

pH 标准缓冲溶液用于实现 pH 的实用定义、校准玻璃电极, 统一 pH 量值。 pH 标准缓冲溶液应具有强的缓冲能力, $\text{pH}(\text{S})$ 值重现、稳定, 溶液的离子强度不大于 0.1 mol/kg , pH 值范围能构成相互一致的 pH 标度。

2.2.2. pH 标准缓冲溶液的性质

通常用缓冲值、稀释值和温度系数描述标准缓冲溶液的性质。缓冲值 $\beta = \text{d}b/\text{d} \text{pH}$, 其中 $\text{d}b$ 是强碱的增量, 用每升中氢氧离子的摩尔数表示; 稀释值 $\Delta \text{pH}_{\frac{1}{2}} = \text{pH}(\frac{c}{2}) - \text{pH}(c)$ (c 代表缓冲溶液的浓度), 它是用等体积的水稀释缓冲溶液时, 观测到的 pH 值的变化; 缓冲溶液的温度系数是其 pH 值随温度的变化, 即 $\Delta \text{pH}/\Delta T$, 用 pH/K 表示。显然, 缓冲值越大, 缓冲溶液的缓冲能力越强, 其 pH 值不易受酸碱沾污的影响, 而稀释值和温度系数越小, 缓冲溶液的 pH 值受其浓度和温度变化的影响越小。几种 pH 标准缓冲溶液在 25°C 下的缓冲值、稀释值和温度系数^[5]列于表 2 中。

2.2.3. pH 标准缓冲溶液的组成及 $\text{pH}(\text{S})$ 值

在 20 世纪 60 年代, 美国、前苏联和中国完成了 pH 基准的研究, 分别发布了几种 pH 标准缓冲溶液的组成及 $0 \sim 95^\circ\text{C}$ 温度范围的 $\text{pH}(\text{S})$ 值。现将中国 pH 标准缓冲溶液的 $\text{pH}(\text{S})$ 值列于表 3 中^[6]。表 3 中各种 pH 标准缓冲溶液用代号表示, 其组成与性质见表 2。

表 2 pH 标准缓冲溶液的组成与性质

标准 溶液 代号	组 成			性 质		
	缓冲物质	质量摩尔浓度 mol/kg	离子强度 mol/kg	稀释值	缓冲值	温度系数
BS.1	四草酸氢钾 $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05	0.0760	+0.186	0.070	+0.001
BS.2	酒石酸氢钾 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	25°C 饱和	0.04	+0.049	0.027	-0.0014
BS.3	柠檬酸二氢钾 $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	0.05	0.0526	+0.024	0.034	-0.0022
BS.4	邻苯二甲酸氢钾 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	0.05	0.0535	+0.052	0.016	+0.0012
BS.5	磷酸二氢钾 KH_2PO_4	0.025	0.1	+0.080	0.029	-0.0028
	磷酸氢二钠 Na_2HPO_4	0.025				
BS.6	磷酸二氢钾 KH_2PO_4	0.008695	0.1	+0.07	0.016	-0.0028
	磷酸氢二钠 Na_2HPO_4	0.03043				
BS.7	四硼酸钠 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0.01	0.02	+0.01	0.020	-0.0082
BS.8	碳酸氢钠 NaHCO_3	0.025	0.0999	+0.079	0.029	-0.0096
	碳酸钠 Na_2CO_3	0.025				
BS.9	氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	25°C 饱和	0.049	-0.28	0.09	-0.033

表 3 中国 pH 标准缓冲溶液的 pH 值

温 度 ℃	BS. 1	BS. 2	BS. 4	BS. 5	BS. 6	BS. 7	BS. 9
0	1.668		4.006	6.981	7.515	9.458	13.416
5	1.669		3.999	6.949	7.490	9.391	13.210
10	1.671		3.996	6.921	7.467	9.330	13.011
15	1.673		3.996	6.898	7.445	9.276	12.820
20	1.676		3.998	6.879	7.426	9.226	12.637
25	1.680	3.559	4.003	6.864	7.409	9.182	12.460
30	1.684	3.551	4.010	6.852	7.395	9.142	12.292
35	1.688	3.547	4.019	6.844	7.386	9.105	12.130
37				6.839	7.383		
40	1.694	3.547	4.029	6.838	7.380	9.072	11.975
45	1.700	3.550	4.042	6.834	7.379	9.042	11.828
50	1.706	3.555	4.055	6.833	7.383	9.015	11.697
55	1.713	3.563	4.070	6.834		8.990	11.553
60	1.721	3.573	4.087	6.837		8.968	11.426
70	1.739	3.596	4.122	6.847		8.926	
80	1.759	3.622	4.161	6.862		8.890	
90	1.782	3.648	4.203	6.881		8.856	
95	1.795	3.660	4.224	6.891		8.839	

配制上述 pH 标准缓冲溶液所用的缓冲物质不但要控制酸或碱的总量,而且要保证无干扰 pH(S)测量的杂质存在,如 Cl^- 离子。纯水的电导率要小于 $1.5\mu\text{S}/\text{cm}$,配制中性和碱性缓冲溶液时,需预先清除纯水中溶解的 CO_2 。

3. pH 标度

pH 标度是 pH 量值的基础,自本世纪初经历了 3 次变革,至今仍未完全统一。第一次变革是 pH 的定义由氢离子浓度的负对数改变为氢离子活度的负对数^[3];随后是对计算 pH(S)时所用氢离子活度系数的约定问题,若用公式 (7) 计算,其不确定度对 pH(S)值的影响达 0.01pH ,后来国际上约定采用公式 (13) 计算氢离子活度系数,不必再将计算氢离子活度系数的不确定度计入 pH(S)值的总不确定度中;近 20 年来,国际上关注的问题是采用什么样的 pH 标尺,中国、美国、前苏联等国家采用几种 pH 标准缓冲溶液的 pH(S)构成多点 pH 标尺,而英国、日本等国则采用单一 pH 标准缓冲溶液的 pH(S)值作 pH 标度的基准点。为此,国际法制计量组织 (OIML) 和国际纯化学和应用化学联合会 (IUPAC) 曾组织各国专家反复协商,但至今未完全取得一致意见。

3.1. OIML 关于水溶液 pH 标度的国际建议^[7]

1980 年第 6 届国际法制计量大会通过了水溶液 pH 标度的 OIML 国际建议 No. 54,建议标度由 9 种 pH 标准缓冲溶液可重现的 pH(S)值构成,9 种 pH 标准缓冲溶液 $0\sim 95^\circ\text{C}$ 温度范围的 pH(S)值列于表 4 中。国际建议表明,表 4 中所列 pH(S)值的不确定在 $\pm 0.01\text{pH}$ 之内。

3.2. IUPAC 推荐的 pH 标度^[8]

1977 年, IUPAC 首次推荐由 5 个 pH 标准缓冲溶液构成的 pH 标度,后又采纳了单一 pH 标度的建议,经专家反复协商讨论,1984 年又折衷地推荐了 3 种 pH 标度。

3.2.1. pH(RVS)标度

推荐 $0.05\text{mol}/\text{kg}$ 的邻苯二甲酸氢钾 $0\sim 95^\circ\text{C}$ 的 pH(S)值作为 pH 标准参考值 (reference value pH standard, 缩写为 RVS), 即单一标度。pH(RVS)值的测定方法如 2.1. 节所述。不同之处是需用镀钨黑的氢电极。 $0\sim 95^\circ\text{C}$ 的 pH(RVS)值列于表 5, pH(RVS)值的不确定度为 $\pm 0.005\text{pH}$ 。

3.2.2. pH (PS) 标度

推荐了 6 种 pH 范围 $3\sim 11$ 、离子强度小于或等于 $0.1\text{mol}/\text{kg}$ 、稳定性和重现性好, pH(S)值已用 2.1. 节所述方法准确测定的 pH 基准 (primary pH standard, 缩写为 PS), 其 pH(S)值记为 pH(PS)。即为多点标尺。6 种 pH 标准溶液的 pH(PS)值也列于表 5 中。表 5 中 pH(PS)值的实验不确定度在 $0\sim 50^\circ\text{C}$ 范围内为 $\pm 0.003\text{pH}$ 。

3.2.3. pH(OS)标度

推荐了 15 种 pH 缓冲溶液为 pH 实用标准 (operation pH standard, 缩写为 OS)。15 种标准溶液的 pH(OS)值,通过双氢电极双毛细管液接界电池 ■ 与 pH(RVS)标度进行直接比较而测得。

$\text{Pt}|\text{H}_2|\text{OS}||\text{KCl}(m>3.5\text{mol}/\text{kg})||\text{RVS}|\text{H}_2|\text{Pt}(\text{Pd})\text{■}$

表 4 OIML 国际建议 pH 标度的 pH(S) 值

温度 ℃	BS. 1	BS. 2	BS. 3	BS. 4	BS. 5	BS. 6	BS. 7	BS. 8	BS. 9
0	1.666		3.863	4.003	6.984	7.534	9.464	10.317	13.423
5	1.668		3.840	3.999	6.951	7.500	9.395	10.245	13.207
10	1.670		3.820	3.998	6.923	7.472	9.332	10.179	13.003
15	1.672		3.802	3.999	6.900	7.448	9.276	10.118	12.810
20	1.675		3.788	4.002	6.881	7.429	9.225	10.062	12.627
25	1.679	3.557	3.776	4.008	6.865	7.413	9.180	10.012	12.454
30	1.683	3.552	3.766	4.015	6.853	7.400	9.139	9.966	12.289
35	1.688	3.549	3.759	4.024	6.844	7.389	9.102	9.925	12.133
38	1.691	3.548		4.030	6.840	7.384	9.081		12.043
40	1.691	3.547	3.753	4.035	6.838	7.380	9.068	9.889	11.984
45	1.700	3.547	3.750	4.047	6.834	7.373	9.038	9.856	11.841
50	1.707	3.549	3.749	4.060	6.833	7.367	9.011	9.828	11.705
55	1.715	3.554		4.075	6.834		8.985		11.574
60	1.723	3.560		4.091	6.836		8.962		11.449
70	1.743	3.580		4.126	6.845		8.921		
80	1.766	3.609		4.164	6.859		8.885		
90	1.792	3.650		4.205	6.877		8.850		
95	1.806	3.674		4.227	6.886		8.833		

表 5 IUPAC 推荐 pH 标度的 pH 值

温度 ℃	BS. 2		BS. 3	BS. 4	BS. 5		BS. 6		BS. 7		BS. 8	
	pH(PS)	pH(OS)	pH(PS)	pH(RVS)	pH(PS)	pH(OS)	pH(PS)	pH(OS)	pH(PS)	pH(OS)	pH(PS)	pH(OS)
0			3.863	4.000	6.984	6.961	7.534	7.506	9.464	9.451	10.317	10.273
5			3.840	3.998	6.951	6.935	7.500	7.482	9.395	9.388	10.245	10.212
10			3.820	3.997	6.923	6.912	7.472	7.460	9.332	9.329	10.179	10.154
15			3.802	3.998	6.900	6.891	7.448	7.441	9.276	9.275	10.118	10.098
20			3.788	4.001	6.881	6.873	7.429	7.423	9.225	9.225	10.062	10.045
25	3.557	3.556	3.776	4.005	6.865	6.857	7.413	7.406	9.180	9.179	10.012	9.995
30	3.552	3.549	3.766	4.011	6.853	6.843	7.400	7.390	9.139	9.138	9.966	9.948
35	3.549		3.759	4.018	6.844		7.389		9.102		9.926	
37	3.548	3.544	3.756	4.022	6.841	6.825	7.386	7.369	9.088	9.086	9.910	9.889
40	3.547	3.542	3.754	4.027	6.838	6.823	7.380		9.068	9.066	9.889	9.866
45				4.038								
50	3.549	3.544	3.749	4.050	6.833	6.814	7.367		9.011	9.009	9.828	9.800
55				4.064								
60	3.560	3.553		4.080	6.836	6.817			8.962	8.965		9.753
65				4.097								
70	3.580	3.570		4.116	6.845	6.830			8.921	8.932		9.728
75				4.137								
80	3.610	3.596		4.159	6.859	6.85			8.884	8.91		9.725
85				4.183								
90	3.650	3.627		4.21	6.876	6.90			8.850	8.90		9.75
95	3.674	3.649		4.24	6.886	6.92			8.833	8.89		9.77

部分缓冲溶液的 pH(OS) 值列于表 5。pH(OS) 值的不确定度在 0~60℃ 范围内为 $\pm 0.003\text{pH}$ ，70℃ 以上为 $\pm 0.01\text{pH}$ 。

3.3. pH 标度的一致性

尽管各种 pH 标度 pH 值的不确定度均在 $\pm 0.01\text{pH}$

以内,但各种 pH 标度间 pH 值的一致性较差。比较表 3、表 4 和表 5 中同种 pH 标准缓冲溶液在同一温度下的 pH 值,可得出如下的结论:

(1) IUPAC 推荐的 pH(PS)和 pH(OS)标度间,同一 pH 标准缓冲溶液相同温度下的 pH 值大部分符合在 $\pm 0.02\text{pH}$, 个别的相差 0.06pH ;

(2) OIML 建议的 pH 标度与 IUPAC 推荐的 pH(PS)标度间, pH 值的一致性在 $\pm 0.01\text{pH}$ 之内;而与 IUPAC 推荐的 pH(RVS)标度间,有 3 个温度下的 pH 值超出了 $\pm 0.01\text{pH}$ 的范围;

(3) 中国的 pH 标度与 OIML 的建议标度及 IUPAC 推荐的 pH(PS)标度间,同种 pH 标准缓冲溶液在相同温度下的 pH 值基本符合在 $\pm 0.01\text{pH}$ 内,但有几个 pH 值的差值超过了 0.01pH ,最大差值为 0.026pH 。

(4) 采用某一 pH 标度时,要使用相应的 pH 标准物质,在规定的条件下,配制 pH 标准缓冲溶液。若使用表 3 中的 pH(S)值,应使用中国的一级 pH 标准物质配制溶液^[9]。

4. 水溶液 pH 测量

由于氢离子活度在化学热力学中有其重要地位, pH 测量在生物、医药、环境、工农业生产中应用十分广泛,所以人们不断地发展 pH 测量技术,不但研究了 pH 标度、发展了便于实际测量的玻璃电极、参比电极和 pH 计,而且制定了电极与 pH 计的检定规程^[6]和标准^[10],发布了标准测量方法^[11,12]和标准物质^[9]。

4.1. pH 测量原理

通常采用如下电池测定水溶液的 pH 值:

参比电极

$[\text{KCl}(\text{aq}, m \geq 3.5\text{mol/kg}) \parallel \text{溶液 X}]$ 玻璃电极 IV
它与电池 I 不同之处,仅在于用玻璃电极代替了理想的氢电极。由于玻璃电极内阻高,需配用具有高输入阻抗的 pH 计,测量电池电动势。依据 pH 实用定义,选取与被测溶液在组成与 pH 值相匹配的 pH 标准缓冲溶液,在相同温度下进行比较测量,用公式 (9) 计算被测溶液的 pH 值。公式 (9) 中 $F/RT \ln 10$ 是随温度变化的常数,若用 k^{-1} 表示,式 (9) 则简化为:

$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}) - (E_{\text{X}} - E_{\text{S}})/k \quad (15)$$

0~100℃的 k 值列于表 6 中。

用公式 (15) 计算 pH(X) 基于如下两个前提:用 pH 标准溶液进行标准化与测量试样溶液时电池 IV 的标准电动势不变;玻璃电极对氢离子活度具有理想响应,即响应斜率符合理论值 k 。当 pH 标准溶液与试样溶液恒定在同一温度时,第一个前提成立。而使玻璃电极对氢离子活度保持理论响应难以实现,通常采用第二个 pH 标准溶液

表 6 0~100℃的 k 值 ($k=2.30259RT/F \cdot 10^3$)

温 度 C	k mV	温 度 C	k mV
0	54.197	50	64.118
5	55.189	55	65.110
10	56.181	60	66.102
15	57.173	65	67.094
20	58.165	70	68.086
25	59.157	75	69.078
30	60.149	80	70.070
35	61.141	85	71.062
38	61.737	90	72.054
40	62.133	95	73.046
45	63.126	100	74.038

进行响应斜率校正。两个 pH 标准溶液的 pH(S) 值范围要能包括样品溶液的 pH(X) 值。用公式 (16) 计算 pH(X):

$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}_1) + \frac{E_{\text{X}} - E_{\text{S}_1}}{E_{\text{S}_2} - E_{\text{S}_1}} [\text{pH}(\text{S}_2) - \text{pH}(\text{S}_1)] \quad (16)$$

4.2. pH 测量装置

4.2.1. 参比电极与液接界

参比电极应具有对 Cl^- 响应的可逆性、电极势的再现性与稳定性。甘汞电极、银-氯化银电极、铈汞齐-氯化亚铈电极均是可用的参比电极。一般在常温下使用甘汞电极, 80℃ 以上采用后两种参比电极。

参比电极总是与形成液接界的盐桥组合成一体。所以参比电极电势的稳定性在很大程度上受液接界电势的影响。而液接界电势的大小与形成液接界的形式(如毛细管型, 多孔塞型, 薄膜型, 流动型等)和盐桥溶液的组成及浓度相关。在 pH 测量过程中, 盐桥与标准溶液和试样溶液分别形成的液接界, 由于两个溶液的组成不相同, 而产生残余液接界电势。理论计算与实验证明, 盐桥溶液中 KCl 的浓度越高, 越能有效地减少残余液接界电势。所以多用饱和 KCl 溶液作盐桥溶液。然而在使用过程中由于温度的变化或者水分的蒸发, 往往析出 KCl 晶体, 堵塞微孔, 使电极势不稳定, 因而推荐使用 3.5mol/kg 或略低于饱和浓度的盐桥溶液。

4.2.2. 玻璃电极

氢离子活度响应电极, 有氢电极、氢醌电极、金属氧化物电极、玻璃电极等。其中氢电极是最理想的电极, 但不便于实际使用。玻璃电极是使用最广泛的 pH 指示电极, 在较宽的 pH 范围内, 具有稳定、再现响应氢离子活度的良好性能, 且不受氧化-还原剂的干扰。

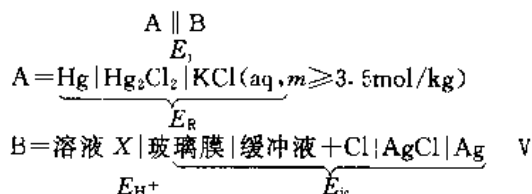
玻璃电极实际上是由熔封在玻璃管端的特制玻璃膜、内充溶液与内参比电极构成的一个电池。内参比电极多采用甘汞电极或者银-氯化银电极,内充溶液是含有稳定的氢离子和氯离子活度的溶液,一般采用含 Cl^- 的缓冲溶液,电极在使用寿命期间(一般为数月~2年)内参比电池电动势维持不变。

在电极玻璃膜内外两表面与溶液接触处,通过 H^+ 迁移产生界面电势,即使在内外两溶液的组成与温度完全相同的情况下,由于玻璃膜内外表面对氢离子活度的响应不完全一致,产生不对称电势;电极玻璃薄膜具有很高的电阻,一般为 $10^7 \sim 10^9 \Omega$,与玻璃膜的厚度与组成有关。玻璃电极在碱金属离子(特别是 Na^+)浓度高的溶液及强酸性溶液中对 H^+ 的响应发生偏离,即产生正的碱误差和负的酸误差。碱误差与酸误差的大小与电极的玻璃组成相关。

在一般情况下,选用内阻小、碱误差小、不对称电势小和温度系数小的通用玻璃电极,可减小测量误差;在强碱性溶液或高温条件下要选择高碱玻璃电极或高温玻璃电极;对于微量试样的测量,还要注意选择合适的微型玻璃电极。在玻璃电极的保存与使用过程中,要十分注意防止玻璃薄膜的破损。经常使用的电极要浸在纯水中保存。新电极或贮存的电极,使用前应按说明书进行预浸泡处理。

4.2.3. pH 测量电池

pH 测量电池由容器、溶液与浸入的玻璃电极和参比电极组成。商品电极往往把玻璃电极与参比电极组合在一起,制成复合电极。可用电池 V 表示 pH 测量电池。



pH 测量电池电动势 E_x 由甘汞参比电极势 E_R 、盐桥液接界电势 E_j 、电极玻璃膜与被测溶液界面电势 E_{H^+} 和玻璃电极内参比电池电动势 E_{ic} 构成。在 pH 测量过程中, E_R 、 E_j 和 E_{ic} 均应恒定,仅 E_{H^+} 随氢离子活度变化。 E_R 、 E_j 与 E_{ic} 之和为 pH 测量电池的标准电动势。当被测溶液的氢离子活度在特定的数值时, pH 测量电池的电动势等于零,对应于零电势的 pH 值叫作玻璃电极(或 pH 测量电池)的零点 pH。一般商业玻璃电极与甘汞参比电极配套使用时,零点 pH 为 7 或 4;构成 pH 测量电池电动势的所有电势均随温度变化,所以只有在 pH 测量电池温度达到平衡时,才能测得稳定的电池电动势。在一定的温度下, pH 测量电池的电动势 E 与溶液的 pH 值呈线性关系。若分别在不同温度下,测定几种 pH 标准缓冲溶液的

E_s 值,并做 E_s 相对 $\text{pH}(S)$ 的曲线,不同温度曲线的相交点所对应的电动势称为 pH 测量电池的等电势点,用 E_0 表示,对应的 pH 值称为等电势点 pH,用 pH_0 表示。

4.2.4. pH 计

pH 计是 pH 测量系统中的电测单元,就其本质而言,它是一个可以将电势差直接转换为测量温度下的 pH 值的电子毫伏表。但这种电子毫伏表是根据 pH 测量电池的特点而设计的。首先 pH 计具有高阻抗(一般为 $10^{12} \sim 10^{14} \Omega$)输入放大的性能。其次有标准化、响应斜率校正、温度补偿等调节功能,以减小测量误差。实验室用 pH 计有表头直读式、数字显示式、电脑控制自动 pH 计等。精密数显 pH 计的最小读数为 0.001 pH 。

4.3. 温度控制与补偿

4.3.1. 温度对 pH 值的影响

温度对 pH 值主要有以下几方面的影响。

(1) 通过影响平衡常数与离子活度系数而影响溶液中的氢离子活度,即 pH 值。所以在给出溶液的 pH 值时,应指明温度。此影响与测量方法无关。

(2) 氢离子响应电极对氢离子活度的响应与溶液温度有关,其理论响应斜率(灵敏度)是温度的函数,即 $RT \ln 10 / F$ 。

(3) 温度变化影响 pH 测量电池内参比电极的电势、液接界电势和玻璃电极内参比电池的电动势,即引起 pH 测量电池标准电动势的变化。

(4) 玻璃电极内阻随温度变化,如某种玻璃电极在 10°C 、 25°C 和 40°C 时,它的内阻分别为 1000 、 200 、 $60 \text{ M}\Omega$ 。若这种玻璃电极与偏流为 10^{-12} A 的 pH 计配用,在上述温度下由电压降 (IR) 引入的读数误差分别为 1.0 、 0.2 和 0.06 mV ,相当于 0.02 、 0.004 和 0.001 pH 。

4.3.2. 温度控制

测量 pH 值时的温度控制要点是:

(1) 保持 pH 测量电池温度的均一性与稳定性;

(2) pH 标准溶液与试样溶液温度的一致性。精密 pH 测量,要用恒温水浴将温度控制在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$;一般测量,至少要使标准溶液与试样溶液在室温下达到温度平衡。

4.3.3. 温度补偿

通过温度控制可以测得一定温度下的 pH 值,并能抵消 pH 测量电池标准电动势和玻璃电极内阻引入的测量误差。然而若用 pH 计将试样溶液相对于 pH 标准溶液的电动势的差值,转换为 pH 值之差,还需进行温度补偿。即将 pH 计的转换系数校正到相应温度下的理论值

(见表 6)。许多 pH 计面板上有温度补偿器(或温度选择钮),温度调节范围为 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。温度补偿有手动与自动两种方式。手动方式只需将温度选择钮调至被测溶液的温度;而自动补偿方式,需将配用的电阻温度计浸入被测溶液中,溶液温度变化时,电路常数也随之变化,实现自动补偿。

当 pH 测量装置标准化不能在试样溶液温度下进行,温度对 pH 测量电池标准电动势的影响不能抵消。而需用 pH 测量电池等电势点 pH_i ,提供一个依赖于温度的偏差电势 $k\text{pH}_i$,对 pH 电池标准电动势随温度的变化进行近似校正。

4.4. 测量过程

4.4.1. 测量准备

选定 pH 标度,制备 pH 标准溶液;预热 pH 计,清洗电极,组装 pH 测量电池;调节温度补偿器至拟控制的温度。

4.4.2. 测量装置校准

将选定的第一个 pH 标准溶液充入 pH 电池内,待温度达到平衡,调节 pH 计上的标准化(或者不对称电势)钮,直到稳定指示该标准溶液在相应温度下的 $\text{pH}(\text{S})$ 。以后就不要再动此钮。

清洗电极与容器,将第二个 pH 标准溶液充入电池中,达到温度平衡后,调节灵敏度(或斜率)控制钮,直至稳定指示该标准溶液相应的 $\text{pH}(\text{S})$ 值。此后控制旋钮不动。

4.4.3. 试样测定

pH 测量装置校准后,清洗电极与容器,并将试样溶液充入电池中,待温度平衡、读数稳定后,读取试样溶液的 pH 值。

对精密 pH 测量, pH 装置的校准与试样溶液的测量,应进行核验与重复测定。

4.5. 测量结果

4.5.1. 报告内容

测量结果报告应包括如下内容。

- ① 环境条件——温度与湿度;
- ② 测量条件——pH 计、玻璃电极、参比电极及液接界的类型与型号,测量温度及控制范围;
- ③ 校准方法及所用 pH 标准溶液的 pH 值,并用 $\text{pH}(\text{S})$ 或 $\text{pH}(\text{RVS})$ 或 $\text{pH}(\text{OS})$ 等表明所采用的标度;
- ④ 试样溶液及测量过程的描述;
- ⑤ 测量结果,若试样溶液的 pH 在 $2\sim 12$ 范围内,

且进行严格的精密测量,其 pH 值可报告至 0.01;若其 pH 范围小于 2 或大于 12 时,应报告至 0.1。

4.5.2. 误差分析

用 pH 计测量水溶液的 pH 值,有以下 4 种主要误差来源。

(1) pH 标准的误差 一级 pH 标准溶液 $\text{pH}(\text{S})$ 值的不确定度在 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ 范围约为 $\pm 0.005\text{pH}$,二级标准为 $\pm 0.01\text{pH}$ 。在实际工作中往往用容量法配制 pH 标准溶液,即用量浓度 (mol/L),而不是用质量摩尔浓度 (mol/kg),若用容量法配制标准溶液,采用各种 pH 标度的表列值,在 $5\sim 100^{\circ}\text{C}$ 范围内可引入 $0.001\sim 0.019\text{pH}$ 的误差。

(2) 试样溶液可能引入的误差 如果试样溶液的组成和 pH 值与选用的 pH 标准溶液十分相近,则试样本身引入的测量误差可以忽略不计。试样与标准的组成和 pH 值差越大,产生的残余液接界电势就越大。在匹配较好的情况下,可能引入 $\pm 0.03\text{pH}$ 的误差。

(3) 测量装置引入的误差 包括玻璃电极的碱误与酸误、pH 计示值误差、pH 计放大器偏流对 pH 测量池引入的电势降误差和 pH 测量电池标准电动势变化引入的误差。若标准与试样溶液的温度相同且稳定,后两种误差可忽略不计。当试样溶液的 pH 值大于 12 或小于 2 时,玻璃电极将产生明显的碱误与酸误,合适的校准也难以完全消除。pH 计的示值允许误差一般是最小分度的 2 倍。

(4) 测量的随机误差 即使试样溶液与标准溶液在组成、pH 值和温度方面相匹配,通过测量装置的校准,可将上述大部分系统误差抵消。但测量的随机误差仍不可避免。可通过多次重复测定值估算测量的标准偏差,表示测量的随机误差。

5. pH 值与氢离子活度

从理论上讲, pH 是氢离子活度的负对数,二者是个简单的函数关系。通过 pH 标度的建立、pH 实用定义的采纳、玻璃电极和 pH 计等测量仪器的发展,可以方便地测得各种实验室试样、环境试样、生物体液、各种化工产品和反应过程的 pH 值。然而并非在各种情况下测得的 pH 值都能准确地反映氢离子的活度。当被测试样的离子强度小于 0.1mol/kg , pH 值在 $2\sim 12$ 范围内;利用最好的测量技术,在适当的温度下测得的 pH 值与氢离子活度才有定量关系。定量的准确度,对 pH 值而言为 ± 0.02 ,对氢离子活度约为 $\pm 4\%$ (相对误差)。当然,也可以用氢电极和银-氯化银电极组成无液接界电池,对离子强度小于 0.1mol/kg 的水溶液的氢离子活度进行绝对测量。测量的相对不确定度约为 $\pm 1\%$ 。在不符合上述条件时,测得的 pH 值仅为可复现的工程参数,无热力学

意义。用于控制工艺过程,指示 pH 值的相对变化。所以本文不涉及浓盐溶液、血液、非水溶液和工业流程中的 pH 测量问题。

参考文献

- [1] 国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)物理化学符号、术语和单位委员会编,漆德瑞、金宗德、庄云龙译,《物理化学中的量、单位和符号》,53~59页,62~68页,科学技术文献出版社,北京,1991年。
- [2] 黄子卿,《电解质溶液理论导论》,4~8页,科学出版社,北京,1964年。
- [3] Bates, R. G., "Determination of pH", pp. 17~94, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
- [4] Bates, R. G., Bower, V. E., *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **53**, 283 (1954).
- [5] Durst, R. A., "NBS Special Publication 260-53", p. 22, U. S. Government Printing Office, Washington, 1975.
- [6] 《国家计量检定规程汇编》,化学(一)·1989,1~18页,中国计量出版社,北京,1990年。
- [7] 国际法制计量组织(OIML)编,国家计量局法规处组译,《国际建议译文集》,515~520页,中国计量出版社,北京,1985年。
- [8] IUPAC, "Definition of pH Scales, Standard Reference Values, Measurement of pH and Related Terminology", *Pure Appl. Chem.*, **57**, 533~542 (1985).
- [9] 《中华人民共和国标准物质目录》,107页,国家标准物质研究中心,北京,1991年。
- [10] IEC 746 2 (C)~1982.
- [11] ASTM D1293-78.
- [12] GB 9724-88.

qingneng

氢能 Hydrogen Energy

陈丹之 西安交通大学能源与动力工程学院

1. 概述	95	3.9. 等离子化学制氢	103
1.1. 涵义	95	3.10. 碳氢源热化学制氢	104
1.2. 发展背景	96	3.11. 核能制氢	104
1.3. 优越性与重要性	96	3.12. 太阳能制氢	104
2. 氢同位素及其主要产物与衍生物	96	3.13. 水能制氢与风能制氢	104
2.1. 自然氢	96	3.14. 生物能制氢	105
2.2. 氘	96	4. 储氢技术	105
2.3. 氚	96	4.1. 气氢的高压储存	105
2.4. 气氢、液氢和固氢	96	4.2. 深冷液化储存	105
2.5. 氢浆	97	4.3. 金属氢化物储存	106
2.6. 正氢与仲氢	97	4.4. 非金属中的氢化储存	106
2.7. 氢键和氢化物	97	5. 输氢技术	106
2.8. 氢的衍生燃料	97	5.1. 氢气输送	106
2.9. 氢焰及其燃烧产物	97	5.2. 液氢输送	107
2.10. 轻水、重水与氘水	98	5.3. 配氢站	107
2.11. 氢的主要物理性质与燃烧性质	98	6. 氢能利用	107
2.12. 氢核聚变	99	6.1. 氢核武器与聚变能发电	107
2.13. 氘氚反应	99	6.2. 氢氧火箭与航天飞机	108
2.14. 氢弹	99	6.3. 车船动力	109
3. 制氢原料与制氢技术	100	6.4. 氢能发电	110
3.1. 自然氢与人造氢	100	6.5. 家庭用氢前景	111
3.2. 制氢原料	100	6.6. 与其他再生能源的结合	111
3.3. 制氢能源	100	7. 安全性与经济性	111
3.4. 电解制氢	101	7.1. 安全性	111
3.5. 直接热解法制氢	101	7.2. 经济性	112
3.6. 热化学制氢	102	8. 展望	113
3.7. 光化制氢	103	参考文献	113
3.8. 生化制氢	103		

1. 概述**1.1. 涵义**

氢能是指以氢及其同位素为主导的反应中或氢在状

态变化过程中所释放的能量^[1]。氢可以有热核反应以及与氧化剂化合的化学反应。前者放出热核能或聚变能,后者放出燃料反应的化学能或燃烧热。氢在物态变化中也可放出能量,如氢在正、仲氢转换中的转化热及液相-气相变换与膨胀过程中的过程热等等。

1.2. 发展背景

氢能的利用与发展与以下情况有关。

- (1) 常规化石燃料的大量消耗及其资源的匮乏。
- (2) 化石燃料对生态环境的严重污染。
- (3) 生产与国防上对氢及氢能的需求。
- (4) 氢及其同位素作为能源使用的内在优越性等。

1.3. 优越性与重要性

氢具有如下很多优点。

- (1) 氢及其同位素资源丰富、可以再生且本身蕴藏着极大的潜能。
- (2) 用途广泛、适应性强且可获性大。
- (3) 能量集中、可储可输、使用方便。
- (4) 是清洁能源, 不污染生态环境。
- (5) 可与其他能源协调、组合, 起着中心能源的调节作用。

氢是未来的一种理想能源, 是人类今后长期依靠的一种通用燃料。

2. 氢同位素及其主要产物与衍生物

氢是宇宙中最丰富的一种元素, 也是所有元素中最轻和最奇特的元素。它是化学周期表中排列在首位的化学元素。氢的原子符号是H; 分子符号是 H_2 。通常情况下, 氢是无色、无味、无臭、无毒的气体。

氢原子是一个带正电荷的核和一个带负电荷的轨道电子所组成。原子序数为1, 原子量1.00797。两个氢原子组成一个氢分子。

氢元素能与多种其他元素相化合。它是水以及绝大部分有机物和人造燃料的主要组分。氢广泛地分布于地球上及宇宙中。

氢有三种同位素, 即: 氕、氘和氚。其质量分别为1, 2, 3。在自然氢元素中, 氕约占其中质量的99.98%, 氘占0.015%左右。氚在自然界中含量极小, 但可通过多种反应来人工产生。

氕、氘、氚是氢能的主要物质燃料。

2.1. 自然氢

它是指自然界中存在着的氢。氢在自由状态中只是地球的一种少量组分。在大气中含量不到1ppm。它可以气体的形式从某些火山、油井和煤矿中出现, 也可作为有机化合物的分解产物释放出来。作为一种化合的状态, 氢构成地壳重量的0.76%, 成为地球第9个最丰富的元素。多数自然氢存在于海水中, 占海水重量的10.82%。其他的重要存在场合则是在矿物, 如油矿的碳氢化合物中等等。

氢约占构成宇宙原子的90%。氢核聚合反应的热核

能是太阳和其他恒星所放射的能量的主要源泉。

2.2. 氕

氕是元素氢的一种同位素, 又称“重氢”。其符号为 2H 或D。氕的原子量2.0144。地球上氕的自然含量为普通氢中的1/6700。工业氢中, 特别是电解水产生的氢中, 含氕量可以大大小于这一比例数。

跟普通氢 H_2 相类似, 两个氕原子构成一个氕分子 D_2 。氕也有气、液、固三态。氕的熔点为18.7K, 沸点为23.59K, 比氢的熔点13.9K和氢的沸点20.38K略高。氕在室温下也是一种气体。

氕可以从重水 D_2O 的电解中或使重水与金属Zn、Fe、Ca和U反应来产生; 也可从液氢直接分馏得到。

在受控热核反应中, 氕是一种非常重要的核燃料。在核工业领域中, 氕还可以重水的形式使用。

2.3. 氘

氘又称“超重氢”, 是元素氢的最重同位素。氘的元素符号为 2H , 也用特殊符号T表示。原子量3.016, 即比普通氢的大一倍。跟氕和氕一样, 两个氘原子构成一个氘分子 T_2 。氘在普通条件下也是一种气体。由于氘和氢之间在质量上差别较大, 故其许多物性和普通氢大为不同。化学上, 氘的性质跟氢十分相似, 但其反应要比氢发生得更慢。氘的一个重大特点是它具有强烈放射性, 它是氢的唯一具有放射性的同位素。

氘在自然界中含量极其稀少, 通常用人工制取。在实验室中可通过高能氘核对氘化合物的轰击来产生; 也可通过聚变堆中产生的中子跟锂的反应获得。

氘也是氘氘热核反应中的主要燃料。氘氘反应是今后主要应用的热核反应。

2.4. 气氢、液氢和固氢

氢有气、液、固三态即气氢、液氢和固氢。由于它的沸点很低(在0.1013MPa为20.38K), 故在通常情况下都是一种无色、无味、无臭的气体, 称为气氢或氢气。氢气的密度很小(常温、常压为0.0899g/L), 比热容大, 定压比热容 $c_p=14.4J/(g \cdot K)$; 导热系数 $\lambda=1.897mW/(cm \cdot K)$, 扩散系数 $D=0.61cm^2/s$, 分子量小。因此, 它可用作充装气艇、气球的工质以及作为一种很好的载热体和冷却剂使用。然而氢气的密度小、扩散快, 故在管道、容器中容易泄漏。氢气易与空气或氧气相混合, 构成氢气-空气或氢气-氧气可燃混合物。后者的点火能量很小, 着火范围宽广, 且有时会引起爆燃, 造成危险。氢气的燃烧热高, 是一种很好的气体可燃剂。由于氢气的分子量小, 载热性能好, 故也可用作核火箭的推进剂。

氢气可以用电解水的方法产生, 也可从常规化石燃料, 如: 天然气, 重油或煤中制取。

氢气在 0.1013MPa 下, 深冷到 20.38K 以下时可以变为液氢。液氢的密度在 20.38K 为 $0.071\text{g}/\text{cm}^3$, 它几乎比氢气的大 850 倍。这有利于氢的输运和储存。液氢的单位重量热值高, 它比汽油的热值大 2.8 倍, 是一种很好的航空用燃料。目前, 大推力运载火箭的最后几级多采用液氢为推进剂。液氢也是未来航天飞机、高或超音速洲际喷气飞机以及汽车发动机等的燃料。

氢在 0.1MPa 深冷到 13.9K 以下时, 可以使液氢变为固态氢。在实验室的条件下, 氢在极高压力 (约高于 $0.2\sim 3\times 10^5\text{MPa}$) 下经受相变后有可能变为固体金属氢。后者具有良好的超导能力, 可作超导体使用。如果固态金属氢能够在接近普通环境的条件下保持亚稳状态, 则它可用作高能燃料。

2.5. 氢 浆

可在低温下用氢制成一种固氢和液氢两相共存的均匀浆状混合物, 称为氢浆。用氢浆作为燃料要比用纯粹液氢更有如下的好处。

(1) 当氢浆中含 60% 重量的固氢时, 其浆液密度要比正常沸点下纯液氢的密度高 11.5%, 这可提高燃料的能量密度。

(2) 氢浆的热容量要比液氢的增加 86J/g, 这样容易满足制冷要求。

2.6. 正氢与仲氢

二个氢原子核自旋方向相同的氢分子叫“正氢”, 其常用符号为“ $o\text{-H}_2$ ”。两个原子核自旋方向相反的氢分子叫“仲氢”, 常以符号“ $p\text{-H}_2$ ”表示之。混合物中正、仲氢浓度百分比与温度有关。常温下, 在氢气的平衡组分中, 正氢约占 75%, 仲氢则占 25% 左右。按此一比例存在的氢混合体就是普通氢。随着温度的降低, 正氢可向仲氢方面转换。当氢被深冷液化时, 正氢几乎 99% 以上转化为仲氢。

2.7. 氢键和氢化物

当一个氢原子等价地跟一个带负电的原子相结合时, 如结合成为 $A\text{-H}$, 则就产生原子间作用力。后者跟另一原子相作用, 又可形成一个集合体 $A\text{-H}\cdots Y$ 。其最短和最强的键如 $A\text{-H}$, 而其次较弱的作用可写成 $H\cdots Y$ 。最强的氢键是在最带负电 (A) 的原子间 (例如, 像氟、氮和氧等) 形成。这些原子跟 (Y) 原子作用, 后者所具的负电性要比氢为大。最弱的氢键是 $C\text{-H}$ 键。

多数氢键所具有的能量范围在 $17\sim 25\text{kJ}/\text{mol}$ 之间, 而且都是涉及 $O\text{-H}$ 键或 $N\text{-H}$ 键。最弱的氢键, 如双氟化氢离子 ($F\text{-H}\cdots F$) 中所发现, 其结合能估计在 $155\sim 230\text{kJ}/\text{mol}$ 之间。因此, 平均的氢键能量要比普通的化学能 ($>418\text{kJ}/\text{mol}$) 低得多。虽氢键能造成原子间特定的

作用力, 形成一种具有特殊距离和角度的复合体, 但很难为氢键确定一个下限。氢键越弱, 它所形成的复合体的寿命就越短。

氢是一种化学性质相当活泼的元素, 能与多种元素或金属等结合, 构成种种氢化合物, 如: 与卤、氮、氧、碳以及金属等元素或物质相化合时形成的氢化物。

2.8. 氢的衍生燃料

在氢与其他元素或物质形成的化合物中, 有许多具有强烈的可燃性质, 成为氢的衍生燃料, 如: 碳氢、氮氢、硼氢以及氢氧等人造燃料。

碳氢化合物 (常称烃) C_xH_y 是氢和碳组成的一大类常用燃料, 它是化石燃料的主要组分。

氮氢化合物, 如: 氨 NH_3 及胍 N_2H_4 等都用作火箭的推进剂, 构成另一类人造燃料。

硼氢化合物 B_xH_y , 如: B_2H_6 , B_3H_9 等等。它们和优良的氧化剂相匹配时, 可得出高能的燃烧工况指标。它们可在火箭发动机、空气喷气发动机等中用作推进剂或燃料添加剂。硼氢燃料还可和金属相结合构成金属硼氢燃料。

过氧化氢 H_2O_2 是双氢和双氧构成的一种人造氢氧燃料, 它可用作火箭、潜艇、飞机以及操纵宇宙飞船用的燃料或能源。

2.9. 氢焰及其燃烧产物

在目前大多数氢能利用场合中, 氢往往在发动机或燃烧设备中作为化学燃料的可燃剂使用。当它与氧气或空气按一定的比例配合反应时, 会产生 $2000\sim 3000\text{K}$ 高温的燃烧产物并形成发光的氢-氧或氢-空气火焰、放出燃烧热。视燃料混合方式的不同, 可产生出预混火焰或扩散火焰。在不同的反应条件下, 能组织出各种各色的火焰形状以及稳定的和不稳定的氢焰。

氢-氧 (H_2/O_2) 和氢-空气 (H_2/O_2+N_2) 燃料系统的可能燃烧产物组分如表 1 所示。

表 1 H_2/O_2 和 H_2/O_2+N_2 燃料系统的可能燃烧产物组分

反应温度 范围 K	燃料混合比 ϕ = 氧化剂重 量/可燃剂重量	燃气可能组分
1500~2000	$\phi > \phi_s$	H_2O, O_2, N_2
	$\phi < \phi_s$	H_2O, N_2, H_2
	$\phi > \phi_s$	$H_2O, N_2, O_2, H_2, O, OH, H, NO, N$
	$\phi < \phi_s$	$H_2O, N_2, O_2, H_2, O, OH, H, NO, N$
>3000	$\phi < \phi_s$	$H_2O, N_2, H_2, O_2, OH, O, H, NO, N$

注: ϕ_s 为化学当量混合比。

燃烧反应的初温和初压对燃料系统燃烧产生的火焰

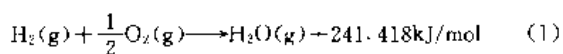
温度及最终燃烧产物的组分有相当大的影响。

与氢氧燃料系统相类似,氢氟燃料系统的火焰温度和燃烧产物组成也与反应的初始条件及燃料的混合比等因素有关。氢氟燃料系统放出的燃烧热和火焰温度要比氢氧燃料系统的来得高。

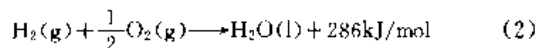
类似于氢氧燃烧反应,氘、氟与氧也能发生化学反应并放出燃烧热和生成反应产物。但由于氘和氟的成本比较高,所以它们一般都不作化学燃料使用。

2.10. 轻水、重水与氘水

氢与氧发生化学反应可以生成水并放出燃烧热。其当量化学反应下的燃烧产物就是普通的水,称为轻水 H_2O (I)。在 288K 和 0.1013MPa, 氢氧当量总体反应可用式 (1) 表示:



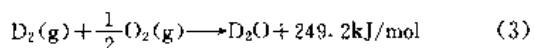
其中 (g) 表示气态。如形成轻水, 则有式 (2) 反应:



此时放出的反应热要比式 (1) 为大。两式反应热的差值就是水的汽化潜热。

轻水有着极广泛的用途和众多的优点。它是人类生存和生产中不可缺少的必需物质, 有着高度的应用与科学价值。

重水 D_2O 和轻水 H_2O 的生成反应相类似, 它是氘分子和氧化学反应的生成物。氘和氧在常温、常压下当量化学反应时可生成重水蒸气 D_2O (g)。如式 (3) 所示。



重水蒸气经冷却后放出其汽化潜热, 即得重水 D_2O (I)。

重水可以作为重氢的一种寄存物质。通过重水电解可以分解出重氢。重水在核工业领域中也有其他功用, 如它在重水反应堆中起着冷却剂和中子慢化剂的重要作用。

氟是一种具有强烈放射性的气体, 其半衰期为 12.26 年, 极难单独保存。为便于保存和使用, 可使氟与氧化合构成氚水 T_2O (I)。

2.11. 氢的主要物理性质与燃烧性质

氢的主要物理性质和燃烧性质是它作为能源使用时的内在依据。表 2 中列举了这方面的特性数据。

氘的主要物理性质和氢的非常相似。普通氘是一种分子状态的混合物, 其组分中也有正氘和仲氘之分。以正氘为例, 其大部分物理性质, 如: 三相点, 正常沸点、临界温度、熔解热、蒸发热等等都跟正氢的值颇为接近, 但较正氢的值为大。氘的化学反应性比普通氢为差。

表 2 氢的主要物理性质与燃烧性质

性 质	数 值
物理性质	
原子量	1.0079
原子序数	1
分子量	2.0158
沸点(0.1013MPa), K	20.38
熔点, K	13.90
气化潜热(20.38K), J/g	445.60
转化热(20.38K), J/g	527.53
熔解热(13.90K), J/g	58.62
密度	
固体(4.2K), g/cm ³	0.089
液体(20.38K), g/cm ³	0.071
气体(0.1013MPa, 273K), g/L	0.0899
临界参数	
压力, MPa	1.297
温度, K	33.2
体积, cm ³ /mol	65.0
密度, g/cm ³	0.0314
三相点	
温度, K	13.803
压力, MPa	0.007
比容, g/cm ³	0.0233
比热容, J/(g·K)	
c_p 液体(20.38K)	9.77
固体(13.4K)	2.638
气体(273~473K)	14.40
c_v 气体(273~473K)	10.3
比热容比 c_p/c_v (273~473K)	1.4
导热系数, mW/(cm·K)	
氢气(293K, 0.1013MPa)	1.897
液氢(293K, 0.1013MPa)	1.00
粘度, $10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ [g/(cm·s)]	
氢气(293K, 0.1013MPa)	8.75×10^{-5}
液氢(293K, 0.1013MPa)	1.33×10^{-4}
氢气在空气中的扩散性质, cm ² /s	
扩散系数(293K, 0.1013MPa)	0.61
扩散速度(293K, 0.1013MPa)	2.00
绝热音速, m/s	
氢气(293K, 0.1013MPa)	1294
液氢(293K, 0.1013MPa)	1093
压缩因子	
氢气(293K, 0.1013MPa)	1.0006
液氢(293K, 0.1013MPa)	1.712×10^{-2}
气体常数(氢气), cm ³ ·MPa/(g·K)	0.4178
燃烧性质	
氢氟反应的燃烧热(288K), kJ/kg H ₂	2.73×10^5
氢氧反应或氢-空气反应的燃烧热, kJ/kg H ₂	
高反应热(高热值)	1.43×10^5
低反应热(低热值)	1.21×10^5
1kg 氢气完全燃烧的理论空气需要量, kg	34.226
标准状态 1m ³ 氢气完全燃烧的理论空气需要量, m ³	2.38

续表

性 质	数 值
化学当量比下空气中氢气的容积组分, %	29.59
空气中氢气的最小点火能量, mJ	2×10^{-2}
当量氢气-空气可燃混合物的最高火焰温度, K	2400
当量氢气-氧气可燃混合物的最高火焰温度, K	3080
空气中氢气的自燃温度, K	858
氧气中氢气的自燃温度, K	833
空气中 (293K, 0.1013MPa) 火焰传播速度, cm/s	265~325
氢气-空气可燃混合物 (293K, 0.1013MPa) 的爆震速度, km/s	1.48~2.15
空气中的着火极限, H%(体积)	4.0~75
氧气中的着火极限, H%(体积)	4.0~95
空气中氢气的爆震极限, H%(体积)	18.0~60
氧气中氢气的爆震极限, H%(体积)	15.0~90

2.12. 氢核聚变

轻核聚合成重核反应中放出的能量称为聚变能。氢及其同位素氘、氚的核在元素中最轻, 释放的聚变能也很大。氢在核聚变中放出的能量要比氢在化学反应中放出的大得很多, 达到 $3.5 \times 10^{14} \text{J}/(\text{kg D}_2)$ 。它几乎是普通裂变堆释放能量的 650 倍, 是高级裂变堆的 4 倍, 是常规化石燃料燃烧能的百万倍。

表 3 中列举有几种可能的氢核反应。

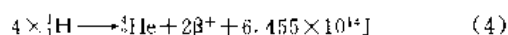
在氢核反应中, 反应物都采用以氢及其同位素氘、氚为主体的核燃料。反应放出的能量按氢同位素折算都在 $10^{14} \text{J}/\text{kg}$ 的数量级。然而, 不同的反应, 其相应的点火能量 E_i 及点火温度 T_i 都不尽相同。氢核反应的点火能量越大及点火温度越高, 则实现该反应的困难也就越大。

表 3 中所列的反应指出: 对序号 3 的氘氚反应, 其每次核反应放出的能量很大, 为 17.6MeV, 而实现此反应所需的点火能量最小, 点火温度也较低, 约 10^6K , 故其实现的可能性最大。

表 3 几种可能的氢核反应

序号	氢核反应 反应物 产物	每次核反应放出能量, MeV	点火能量 E_i, keV	点火温度 $T_i, 10^6 \text{K}$
1	${}^1_1\text{H} + {}^1_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$	3.26	50	5.8
2	${}^2_1\text{H} + {}^2_1\text{H} \rightarrow {}^3_1\text{H} + {}^1_1\text{p}$	4.03	50	5.8
3	${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$	17.66	10	1.2
4	${}^2_1\text{H} + {}^3_2\text{He} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_1\text{p}$	18.30	100	1.2
5	${}^1_1\text{H} + {}^6_3\text{Li} \rightarrow {}^4_2\text{He} + {}^3_2\text{He}$	4.00	200	23

在宇宙中, 太阳中所发生的反应就是氢变为氦的氢核反应, 如式 (4) 所示:

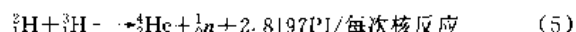


但这种巨大引力下发生在太阳内部的反应, 在地面上是无法实现的。

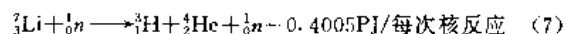
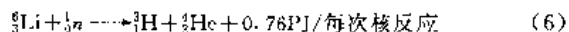
2.13. 氘氚反应

氘氚反应是目前公认最容易实现的氢核反应。氘氚反应的反应参与物是氘及氚, 热核反应后得产物氦 (${}^4_2\text{He}$) 并放出巨大的聚变能。

氘氚反应的总体方程如式 (5), 可写成:



由于氚不是一种自然存在的放射性元素, 故需在氢核反应过程中通过中子与锂的反应来产生, 如式 (6)、式 (7) 所示:



后两种锂生氚的反应同时发生。

根据阿伏加德罗定律, 阿伏加德罗常数等于 $6.023 \times 10^{23} \text{核/mol}$, 故得 1mol 的聚变能为 $2 \times 10^{14} \text{J}/(\text{kg 燃料})$ 。1mol 锂重 6.94g, 加上 1mol 氘重 2g, 故燃料总重 8.94g。

氘氚反应的优点如下:

- (1) 释放的聚变能数量大、点火能量较小、点火温度不高;
- (2) 反应产物 ${}^4_2\text{He}$ 稳定、无放射性, 清洁无污染;
- (3) 核燃料氘和锂的资源丰富、成本也较便宜。

1991 年 11 月 9 日在欧洲联合体共同研制的环形聚变堆中成功地实现了受控的氘氚聚变反应, 取得了核聚变领域中突破性的进展, 为聚变氢核反应在商业上的应用打下了基础。

2.14. 氢 弹

氢弹是一种不可控制的热核炸弹。在氢弹爆炸的一瞬间, 弹内实现着一种不可控制的自持的热核反应。后者发生在重氢气体中。由于反应的形式异常剧烈, 且释放的能量很大, 故产生了爆炸效应。

要使氢弹反应能够自持, 必须使反应系统达到 $3.5 \times 10^6 \text{K}$ 左右的临界温度, 后一温度可以通过一个原子弹爆炸所产生的极高温度来达成。一旦达到这样高温, 则最初引发的聚变反应所释放的能量就可维持这种高温, 然后发生自持的链锁反应直至内部热核材料耗尽为止。

一个氢弹放出的总能量是以 MT (megaton) 表示, $1 \text{MT} = 4.18 \times 10^{13} \text{J}$ 。譬如, 像 1952 年美国在太平洋岛屿上最先进行的 10MT 级氢弹试验以及 1961 年 10 月前苏联在北冰洋地区爆炸的具有 58MT 能量的氢弹。

3. 制氢原料与制氢技术

3.1. 自然氢与人造氢

在人类生存的地球上,很少有集中的自然氢存在。虽在世界的个别地方,如:美国和欧洲的某些地区曾发现过氢田,但要长期供工业上使用,远不能满足需要。工业上需用的氢都是人造氢,即用人工方法从含氢丰富的原料中制取。

3.2. 制氢原料

地球上,氢主要是以与氧化合成水的形式大量存在于江、河、湖泊和浩瀚的海洋之中。水中含氢重量为 11.2%,而 1kg 水中含有氢 0.03g。在地球表面上,海洋约占 71%。海洋的体积约为 $1.5 \times 10^6 \text{ km}^3$ 。故地球上仅在海水和淡水之中就储存有水约 10^{21} kg ,相当于含氢量 10^{20} kg 左右和含氧量约 10^{17} kg 。水不仅在地球上储量极大,而且通过自然界中水-氢-水循环可以再生。真可谓取之不尽,用之不竭。所以,水是人类长远使用的制氢和制氧的首要物质来源。

其次,氢也存在于化石燃料之中。它以种种结构形式和碳素化合形成 C_xH_y 。因此,煤、石油和天然气等化石燃料也是制氢的重要原料。特别是从地球中开发的天然气 CH_4 ,含氢量丰富,成本低廉,是当前最好的制氢原料。可惜化石燃料资源有限而工业上消耗量又很大,故它只能供近期使用,而不能当作长远的制氢原料。

氢也以各种氢化物的形式存在于地球上各类生物中。对某些生物资源比较丰富的国家或地区,也可利用生物,如:海藻、甘蔗、秸秆,甚至人工培植的氢树等生物质制氢。所以,生物质也是一种补充的制氢原料。但是,

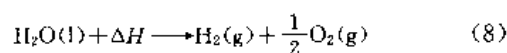
地球上生物源有限,且生物制氢效率低下、成本也不低,故也不能成为制氢的主要原料。

从长远的制氢战略看问题,制氢的主要原料应当是水。一切长远的制氢方法应立足于从水的裂解中大量制氢,以满足今后大规模用氢的需要。

锂是氟的重要制取原料,其中锂 6 (^6Li) 在地球上的储量也颇丰。氟也可从氟水分解中得到。

3.3. 制氢能源

要把水分解为氢和氧气,如式 (8) 所示:



就需加入裂解能 ΔH ,其数量至少等于水的生成焓 $\Delta H_{\text{f},\text{H}_2\text{O}}$ 。在 298K 和 0.1013MPa,把液态水分解成为氢气和氧气理论上需加裂解能 $\Delta H = 286 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$ 。

原则上分解水所需能量可以用自然界中各种一次能源来提供,其中包括:化石燃料能、核能、太阳能、水能、风能、海洋能、生物能和地热能等等。核能(主要是指聚变能)、太阳能和水能,由于它们的资源丰富且可以再生,有着长远的使用价值,是人类长期依靠的主要制氢能源。水能是一种廉价的能源,对水力资源丰富的国家,如:中国和加拿大等国家,利用水力发电来电解制氢有很大实用意义。太阳能制氢,特别是太阳能光电制氢,其技术已相当成熟,可望今后替代化石燃料供全球使用。所以,它是未来强有力的替代能源系统。随着太阳能电池光伏转换效率的提高、电池生产成本的降低与使用寿命的延长,其用于大规模制氢和供电的前景不可限量。其他如:风能、海洋能等等也可因地制宜,用作制氢能源或通过氢作为中间载能体来调节、蓄存或转化成其他能源系统。图 1 为利用非化石燃料来获取氢能的过程转换图解^[2]。

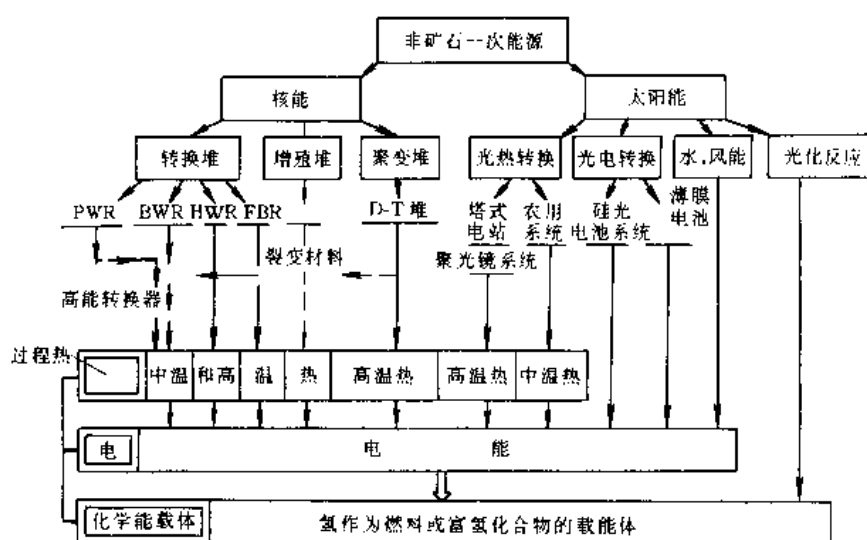


图 1 利用非化石燃料的一次能源制氢

PWR—压水堆; BWR—沸水堆; HWR—重水堆; FBR—快速增殖堆; D-T—氘-氚聚变堆

3.4 电解制氢

电解水制氢工艺是最基本、最古老和较为成熟的一种制氢工艺(见氢)。原理上它是一种简单的化工过程,是氢和氧燃烧成为水的逆过程。一个基本电解池是由电解质、隔膜以及一对沉浸在电解质中的电极所组成。对碱性电解器,常用氢氧化钾水溶液作为电解液。当直流电从电极间通过时,阴极上生成氢气而阳极上则产生氧气。把纯水连续地供应到电解池中去,则水就从溶液中被不断地电解掉,两极上可连续产生出氢气和氧气。

电解质常是一种能导电的盐或化合物与水溶合的水溶液。有碱性和酸性两类。后者由于具有强烈的腐蚀性故在商用电解器中不多使用。最近也有用固体高分子离子交换物质作为电解质,它具有优良的工作性能与使用寿命。

图2为单极性a和双极性b的电解池简图。

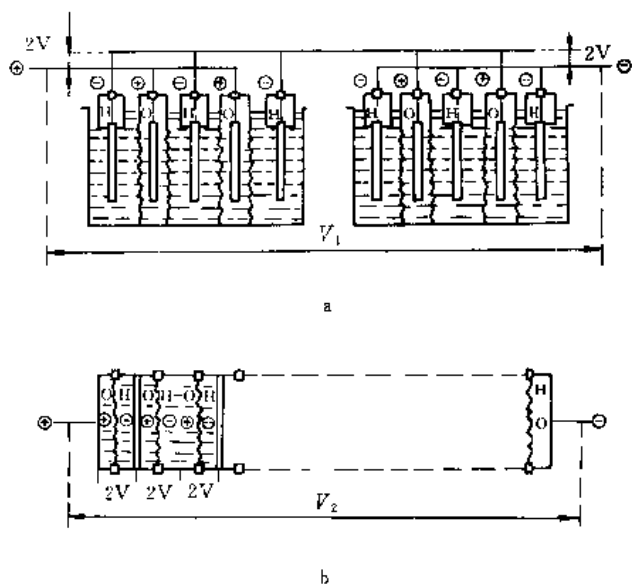


图2 单极性与双极性电解池示意图

a. 单极性电解池; b. 双极性电解池;

O、H表示氧和氢释出; 电池组电压 $V_1 = 2 \times \text{电池数}$, V_1
 电池组电压 $V_2 = 2 \times \text{电极对数}$, V

根据热力学第二定律,电解水制氢的耗能量 E ,如式(9)所示:

$$E = \Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (9)$$

式中 ΔH ——水的生成焓, $\Delta H_{(H_2O)}$;

ΔG ——电解过程中吉布斯自由能的变化;

ΔS ——电解过程中熵的变化;

T ——热力学温度。

在标准大气条件下电解时, $\Delta H_0 = 286 \text{ kJ/mol } H_2O$; 自由

能的变化 $\Delta G = 237 \text{ kJ/mol}$ 。对电解水过程,只有反应自由能的变化 ΔG 是由电解池的电能提供。其余的能量以热能的形式由环境或电池的耗电供给。所以,一个电解池所需的最少电功等于水的自由能的变化,如式(10)所示:

$$\Delta G = -nEF \quad (10)$$

式中 n ——电解池迁入的电子数目;

E ——可逆电池的电动势, V ;

F ——法拉第常数。

电解水制氢效率 η_{H_2} 为电解产生的氢中储存的化学能,也就是氢能 ΔH_{H_2} 和制氢消耗的能量,即总电功 E_{e-H_2} 之比,如式(11)所示:

$$\eta_{H_2} = \frac{\Delta H_{H_2}}{E_{e-H_2}} \quad (11)$$

工业电解器实际输入的电解制氢电压为 $1.65 \sim 2.2V$ 左右;电流密度多在 $100 \sim 200 \text{ mA/cm}^2$ 之间。电解制氢效率一般为 $75 \sim 80\%$ 左右。某些高压或先进的电解水装置可以有 $85 \sim 90\%$ 或更高的制氢效率。考虑到火电厂或核电厂中燃料变电的换能效率为 $30 \sim 40\%$,故利用火力发电来电解水制氢的总换能效率为 $25 \sim 36\%$ 左右。

电解水制氢的缺点是换能效率不高、耗电量大且电解设备的投资不低,故制氢成本偏高。为提高电解制氢效率、降低耗电与电解池的成本等等,需采用如下新的电解制氢工艺及优化电解过程的工作参数:

(1) 提高电解水制氢过程的工作压力,譬如,把工作压力由 0.1 MPa 提高到 $3 \sim 4 \text{ MPa}$,可以减少耗电,缩减电解设备体积并直接向用户提供高压氢气和氧气以及提高氢气的供应纯度;

(2) 采用高温水或高温水蒸汽电解工艺,使在给定电流密度下降低电解池的电压,提高制氢效率;

(3) 发展固体高分子电解质的电解工艺 (SPE)^[3],以提高制氢效率、延长电解器寿命与降低成本;

(4) 发展高级带碱性电解液的电解器,以降低制氢能耗和改善工况指标等等。

3.5 直接热解法制氢

为求提高制氢效率、降低制氢能耗,早就有直接热分解水制氢的设想。直接热解法是直接加热给水或加热到含有催化剂的水中,使水在高温下加热裂解为氢气和氧气,以省掉低效的热电转换环节。

水在高温下直接受热分解时可以使部分的水和水蒸气离解为氢气和氧气。然而,氢的离解度及热能-氢能转换效率与直接加热时的工作温度和工作压力有关。而且,即使加热的工作温度高达 $3000 \sim 4000 \text{ K}$,水中氢的离解度也很难达到 100% 。由于过程需要高温,故用此法制

氢,制氢系统需有耐高温的容器和产生高温的热源与设备。再则,要使容器中的水加热到分布均匀的高温也不是易事,更何况高温分解产物中并非只是纯粹的 H_2 和 O_2 ,尚有氢、氧及 OH^- 等离子、所以要分离出纯氢和氧气也是个问题。这样,用直接热解法制氢,原则上虽有可能,实际上工艺相当复杂,一时难付诸实用。

3.6 热化学制氢

此法是在较低温度下通过水与添化剂的多级热化学反应来循环制氢。特别是现有商用核反应堆的出口温度约为 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 左右,所以选择最高工作温度低于或处于 $1170\sim 1400\text{K}$ 左右的热化学制氢循环,则就可有效

地利用核能或太阳能作为制氢的热源。

提出热化学制氢循环的主要思路是:避免采用低效的受卡诺循环控制的制氢方案,如:热发电电解制氢中的热电转换低效环节等等。

表4中列举有几种热化学制氢的循环方案及其主要工作特性^[1]。从表中可以看出,由于热量是直接加入于循环反应过程中的含添加剂的水中,所以循环的最高工作温度虽不很高,但仍有可能得出较高的循环制氢效率, $\eta_{H_2,th}\approx 40\sim 60\%$ 。热化学制氢法的一个最大优点是:一次能源的利用效率高,因而能耗小,有助于制氢成本的降低。其次,它可以和今后的长远战略能源,即核能和太阳能相匹配,在制氢能源上有稳定可靠的保证。

表4 几种热化学制氢循环及其主要特性

循环序号	循环名称或型号	反 应 过 程	反应温度或最高工作温度 T, K	制氢效率 % (估计)	参考文献
1	Mark 1 (意)	(1) $\text{CaBr}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{HBr}(\text{g})$ (2) $\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{HBr}(\text{g}) \longrightarrow \text{HgBr}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ (3) $\text{HgBr}_2(\text{s}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \longrightarrow \text{CaBr}_2(\text{s}) + \text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (4) $\text{HgO}(\text{s}) \longrightarrow \text{Hg}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	1000 523 473 873	40~60	[5]
2	UT-3 (日)	(1) $\text{CaBr}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + 2\text{HBr}(\text{g})$ (2) $\text{CaO}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaBr}_2(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (3) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{HBr}(\text{s}) \longrightarrow 3\text{FeBr}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$ (4) $3\text{FeBr}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{HBr}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	973~1023 773~873 473~573 523~923	≥ 40	[6]
3	Mark 11 硫化循环 (美)	(1) $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ (电解+0.17V) (2) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	室温 1143	40~50	[7]
4	Mark 13 硫溴循环 (意)	(1) $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Br}_2(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{HBr}(\text{aq})$ (2) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ (3) $2\text{HBr}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Br}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ (电解)	363 1123~1223 353~523	38~45	[5]
5	Mark 16 硫碘循环 (美)	(1) $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2\text{HI}(\text{aq})$ (2) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ (3) $2\text{HI}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$	约 350 1123~1223 约 580	40~50	[8,9]
6	氯铁镁循环 (美)	(1) $3\text{FeCl}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ (2) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 8\text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{FeCl}_2(\text{aq}) + 2\text{FeCl}_3(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (3) $2\text{FeCl}_3(\text{g}) \longrightarrow 2\text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ (4) $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ (5) $\text{MgCl}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$	723~1023 约 273 573 323~363 623	41	[10]
7	碘锂循环 (美)	(1) $3\text{I}_2(\text{l}) + 6\text{LiOH}(\text{aq}) \longrightarrow 5\text{LiI}(\text{s}) + \text{LiIO}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (2) $\text{LiIO}_3(\text{aq}) + \text{KI}(\text{aq}) \longrightarrow \text{KIO}_3(\text{aq}) + \text{LiI}(\text{aq})$ (3) $\text{KIO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{KI}(\text{aq}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g})$ (4) $6\text{LiI}(\text{l}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 6\text{HI}(\text{g}) + 6\text{LiOH}(\text{l})$ (5) $6\text{HI}(\text{l}) + 3\text{Ni}(\text{s}) \longrightarrow 3\text{NiI}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ (6) $3\text{NiI}_2(\text{s}) \longrightarrow 3\text{Ni}(\text{s}) + 3\text{I}_2(\text{g})$	373~464 273 923 723~873 973	64	[10]

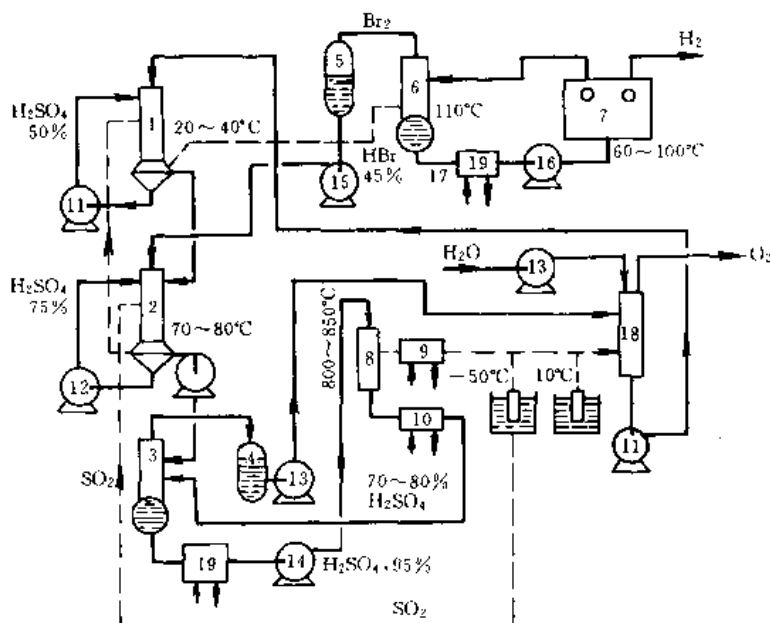


图 3 Mark 13 制氢循环的实验装置简图

1, 2—反应器; 3—硫酸浓缩器; 4—水凝结器; 5—Br₂ 凝结器; 6—HBr 凝结器; 7—HBr 电解器; 8—H₂SO₄ 分解器;
9—SO₂/H₂SO₄ 分离器; 10—凝结器与蒸发器; 11, 12—H₂SO₄, Br₂ 等循环泵; 13—给水泵; 14—H₂SO₄ 供应泵;
15—供溴泵; 16—HBr 循环泵; 17—Br₂ 蒸发器; 18—SO₂ 吸收器; 19—冷却器

图 3 示有 Mark 13 (硫溴) 制氢循环的实验装置简图^[5]; 该循环的制氢效率为 40% 左右。制氢成本约为 8 美元/GJ。

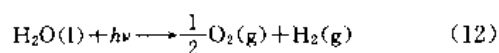
热化学制氢循环也有不少的缺点, 如:

- (1) 反应阶段多、工艺复杂;
- (2) 装置初投资费用高, 按目前估计, 每小时生产 1m³ H₂ (标准状态) 的投资费用约为 1000 美元;
- (3) 产物的循环泵送和分离过程相当复杂;
- (4) 对有些循环方案, 其过程中产生有强烈腐蚀性或者甚至有毒的化学性质, 后者对设备材料和周围环境有污染和毒害等等。

随着这些缺点的克服, 热化学制氢法就可成为今后一种有希望、有潜力的重要制氢方法。

3.7. 光化制氢

这是一种利用入射光的能量使水的分子分解或水化合物的分子通过合成以产生出氢气和氧气的制氢工艺。光化学解氢的总体反应如式 (12) 所示, 可以写成:



式中 h ——普朗克常数;

ν ——光的频率;

$h\nu$ ——光子入射的能量。

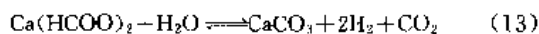
对应于 1mol 的水, 光解过程所需吸收的光能应为 286 kJ/mol H₂O。光解可以借助太阳光来进行。然而, 并非

日光中的所有辐射光能都可使水分解, 只有紫外光才具有足以使水分解的所需能量。而且, 由于水对可见光是可透的, 故需在水中加入少量的光催化剂, 后者需有高的吸光率和宽广的光谱活性, 以帮助吸收入射的光能。

目前, 光化制氢的效率很低, 而且还存在工艺和材料上的诸多问题; 同时还要受到光源条件上的限制, 故不大适用于大规模制氢。

3.8. 生化制氢

水的化学分解制氢也可借助于生物来进行, 这就是生化制氢。譬如, 在微生物的作用下, 通过蚁酸钙的发酵可以从水中制取氢气, 如式 (13) 所示:



其中细菌的发酵起着催化作用。

在海洋中有一种蓝绿色的海藻, 它能在一定条件下通过光合作用产生氢气。自然界中不少植物能取用太阳光谱中的辐射光能来制取氢气。用叶绿体制氢正在研究; 还提出了培育氢树的设想。然而, 生化或光合制氢在应用中的关键问题是: 如何保持还原条件? 如何提供制氢用的生物场地以及如何对制氢系统进行有效管理? 当前, 生化制氢过程的效率太低, 机理也不清, 尚不能供实际使用。

3.9. 等离子化学制氢

等离子化学制氢过程是在离子化较弱的不平衡的等

离子系统中进行。此法的特点是：反应剂流速高、反应容积的能量密度大、反应速率高。原料水是以蒸汽状态进入反应器，在反应器内保持高频放电。此时水分子外层失去电子，处于电离状态。被电场加速的离子彼此作用，分解为氢气和氧气。这种制氢系统可在较小的反应容积和简单的工艺条件下获得较高的制氢量。等离子化学过程的制氢效率跟电解水制氢效率差不多。此法在前苏联科学界中曾有推荐^[11]，但其推广应用有待考验。

3.10. 碳氢源热化学制氢

从近期的经济观点看问题，在碳氢燃料市场价格比较便宜的情况下，利用化石燃料或碳氢源 C_2H_4 制氢仍不失为一种廉价而实用的办法。以往城市煤气中的广大含氢量就是用化石燃料通过水煤气反应获得。利用化石燃料或某些化工过程的尾气也可制取氢气。

碳氢化合物与蒸汽的催化反应是工业上最常用的一种制氢工艺。重碳氢燃料，如重油等常用部分氧化法制氢。煤的气化制氢工艺历史悠久、方法繁多，各有其长短与适用范围。最基本的方法可归纳为三种：

(1) 鲁奇法 一种固体床式的加压气化法；

(2) K-T 法 柯布-托泽克过程，常压下采用气流床的煤气化方法；

(3) 流化床式气化法 包括：U-GAS 法和 HY-GAS 法等等。

此外，像汽铁法也是属于从煤中制氢的一种古典工艺。

近些年来还发展了一些先进的化石燃料制氢新工艺，如：高温电解的煤气制氢工艺^[12]以及甲烷-甲醇的核热气化法^[13]等等。

利用煤的气化制氢或煤的核热气化制氢可以提高制氢效率和减轻投资费用。随着煤价的上涨，煤与核热相结合的煤气化制氢方法处于更有利的地位。

图4为一种利用核热反应堆的煤气化制氢方案。

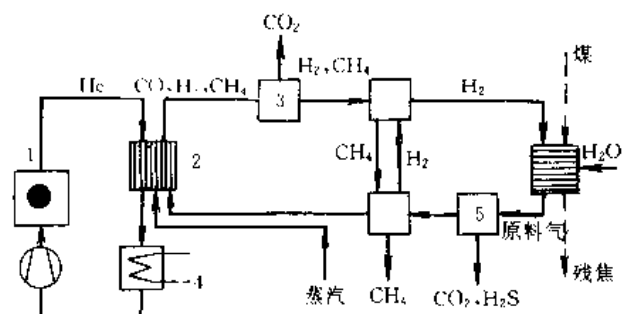


图4 利用核热将煤气化以制取甲烷和氢气

1—高温气冷堆；2—蒸汽重整器；3—转换器；
4—蒸汽发生器；5—煤气清理器

3.11. 核能制氢

核能，特别是聚变能是今后人类依靠的主要能源。核能不仅在当前以成熟的裂变能的形式提供电能、热能或放射能，供工业及制氢使用，而且也包含着今后以资力充沛的聚变能来发电、供热或制氢^[14]。

利用核能制氢可以有如下途径：

(1) 利用各种裂变堆产生的电能以电解水或蒸汽制氢；

(2) 利用高温气冷堆（HTGR）的过程热制氢；

(3) 从裂变堆弃置产物的废热或放射能制氢；

(4) 聚变能制氢。核聚变装置中释放的能量形式多、数量大、可以使用的温度水平范围也广阔。不论是放射能、中温和高温过程热以及产生的电能都有可能用于分解水制氢。已经提出过一种以聚变堆为能源的硫碘热化学循环制氢方案^[9]，以及研究用托卡马克聚变堆通过高温蒸汽电解的制氢方法^[15]。

核反应堆能提供多种温度水平的热能，适合于匹配热化学制氢循环以大规模制取氢气。

3.12. 太阳能制氢

太阳能制氢有两种基本方法。

(1) 直接光电转换，然后用电解法分解水制氢。此一工艺过程是在常温下进行，工艺简单、成熟、容易实现。

(2) 利用太阳能高温热直接热解水，或利用太阳高温热结合热化学工艺制氢。也可把高温热能变为电能，然后用电解法制氢。

后一类方法都牵涉到太阳能高温热利用技术，像太阳能高温聚光技术、高温热电转换技术与高温材料应用技术等等。所以它的技术要求高、工艺复杂、投资费用大，制氢成本高。

当前最具有现实意义的是太阳能直接光电转换后电解水制氢的技术（见图5），它是今后有希望替代化石燃料的供电和制氢的实用方案。

太阳能光电制氢技术已在世界某些地区中获得应用和发展。随着太空阳光发电厂设想的实现、海洋热能的开发以及洋面上光电转换装置的应用，太阳能光电-电解制氢方法必将在新能源的利用中获得更大的发展^[16]。

3.13. 水能制氢与风能制氢

水能和风能都是太阳能的不同转换形式，它们也都是清洁的可再生能源。中国水力资源十分丰富，大小水电站的建设已初具规模。但许多地区的水力资源仍有待开发、利用。在现有水电建设的基础上，建立水能-电能-氢能复合能源体系，不仅可以用廉价的水电制取氢、氧，而且还可充分利用自然水力资源，减轻常规水电系统中电

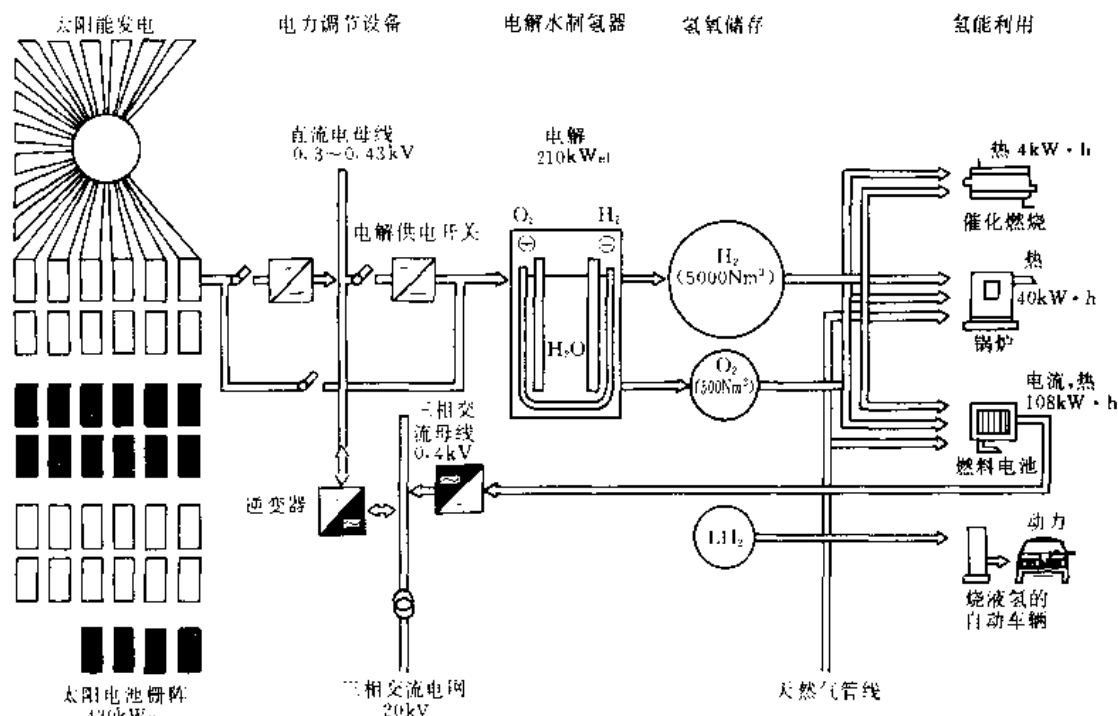


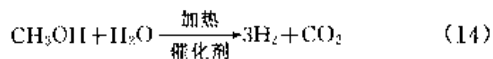
图 5 太阳能光电-电解制氢系统及其应用
N—标准状态下的体积

能不能储存的重大缺陷，增强水电系统能源供应的灵活性。

水能和风能制氢通常都是通过水电或风电的电解制氢工艺和设备来实现。水力发电的电价低廉、电解水的工艺及设备也不复杂，所以水电制氢的成本相当低廉，应用也相当方便，这是它的很大优点。

3.14. 生物能制氢

利用地球上动物和植物本身蕴藏的生物能也可以制造氢气。农村中生物的粪便通过发酵可产生沼气（CH₄）。多种植物，如：甘蔗、秸秆等可以用作原料以制取甲醇和乙醇。甲醇也是一系列生物化工流程中的副产品并且可以通过二氧化碳和太阳能来产生。利用这些从生物中导出的燃料，甲烷、甲醇和乙醇等等可以制取氢气。譬如，对于甲醇，在催化剂作用下使它和低压水蒸气相互作用就可生产出氢气，如式（14）所示。



生物能制氢只能作为小规模制氢方法，它不能满足大规模工业用氢的需要。

4. 储氢技术

氢的储存方法有：（1）气态高压储存；（2）深冷液化储存；（3）金属氢化物储存；（4）非金属中氢化储存等

数种。

4.1. 气氢的高压储存

这是一种最常见的储氢方法。氢气经过加压（通常为 15MPa 左右）。也有用更高的储氢压力，如：40~70MPa）储存于钢制的圆筒形容器中。它是一种古老的工业储气方法。此法的缺点是：需用厚重的金属压力容器并要消耗很多的氢气压缩功。由于气氢的密度很小，故在有限的容积中只能储存不多的氢气体积。高压容器本身笨重，搬动不易，所需材料及投资费用颇高，使用也不甚安全，只适宜于少量的氢气储存。

要大规模储存氢气可采用加压地下储存。当有现成的密封良好而又安全可靠的地窟或开采过的空矿井时，可用这些地窟储氢，且可降低储氢成本。缺点是它受地窟地点所限制，输运也不便。

4.2. 深冷液化储存

这是一种深冷的液氢储存技术。氢气经过压缩之后，深冷到 21K 或以下使之变为液氢（LH₂），然后灌存到特制的绝热真空容器中。从气氢变为液氢，其比容要缩小八九百倍，故其密度大大提高。这样，对同一体积的储氢容器，其储氢重量大幅度提高。液化储氢法特别适用于使用场合的容积空间受到严格限制，而又需要承担远距离运输动力的车、船发动机。像航天飞机用的火箭发动机、汽

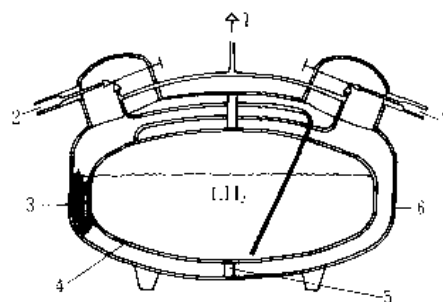
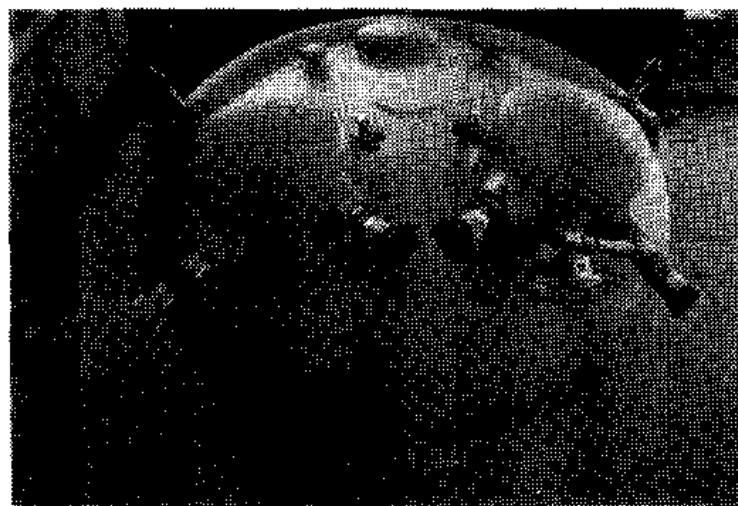


图6 联邦德国宇航研究中心制造的液氢储箱
(外形照片及杜瓦罐的剖面图)

1—引往发动机的出氢口；2—充装液氢用的插口接管；3—真空多层绝缘；4—铝合金内壳；
5—用强化环氧树脂做成的内壳支撑；6—铝合金外壳；7—排放氢气用的接管口

车发动机和洲际飞行运输工具等等。液化储氢的主要缺点如下。

(1) 氢气液化要消耗很大的冷却能量。液化1kg氢气约需耗电4~10kW·h左右，这样就增加了储氢和用氢的成本。

(2) 储氢技术要求高。对储存深冷液氢的容器(杜瓦罐)，需用多层、绝热的真空夹套结构(见图6)，同时还要对整个液氢储存、输送系统的设计、制造、结构强度、投资及安全维护等提出一系列要求。

深冷液氢储存容器可以制成圆筒形、圆球形或椭圆球形的结构。图6所示就是一种椭圆球形的液氢储存容器。

4.3. 金属氢化物储存

氢可以与许多金属或合金相化合，放出反应热并形成金属氢化物，把氢储存起来。有些金属或合金的氢化物，其单位体积内的含氢量甚至可高于液氢的密度。当金属氢化物受热分解时，氢又从中释放出来供外界使用。

一种金属或合金系统能否适用于具体应用对象来储存氢气需要由许多因素来决定，如：(1) 储氢密度；(2) 金属氢化物的化学稳定性及反应动力性能；(3) 金属氢化物的离解热或生成热；(4) 吸氢或放氢时金属氢化物的平衡压力和温度变化特性；(5) 储氢金属的价格和使用寿命；(6) 使用中的安全性等等。

常用的几类储氢金属材料为：铁钛合金、镁及镁镍合金、镧镍合金以及稀土混合金属等等(见氢化物)。

4.4. 非金属中的氢化储存

氢还可与许多非金属的元素或物质相作用构成各种非金属氢化物，成为人造燃料或非金属储氢的基础。譬如氢和碳化合形成一大类碳氢化合物 C_nH_m ，以 CH_4 或 C_6H_{14} (甲基环己烷)的形式寄存于其中。氢还可以 NH_3 、 N_2H_4 等氮化合物的形式寄存起来。或寄存于醇类化合物中。在65K之下，氢可吸附于活性炭中，构成吸附储氢法。

利用氢在不同化合物中不同形态的储存特性，可以给储存、运输和使用氢能带来很多的好处。

5. 输氢技术

氢有多种多样的输配方式。具体的输氢方案需视当时、当地氢的用途和用氢方式、输氢的远近距离、用氢量的大小、用户的分布情况及输氢成本等因素而定。

图7为未来的综合输氢方案。

5.1. 氢气输送

氢气输送可以有两种方法：(1) 管道输送；(2) 车船运输。

管道输送一般用于输送距离较短，用户相当集中，供应数量较大而使用又比较连续和稳定的区域。采用高压管道短距离输送能量要比用其他方法输能便宜。此时，如采用长输管道输氢反会使输氢成本提高，因为氢气的单位容积含能量较低。目前，输氢管的使用直径都不大(多数直径 $d < 200\text{mm}$)，输氢压力不高($p < 7\text{MPa}$)，输氢距

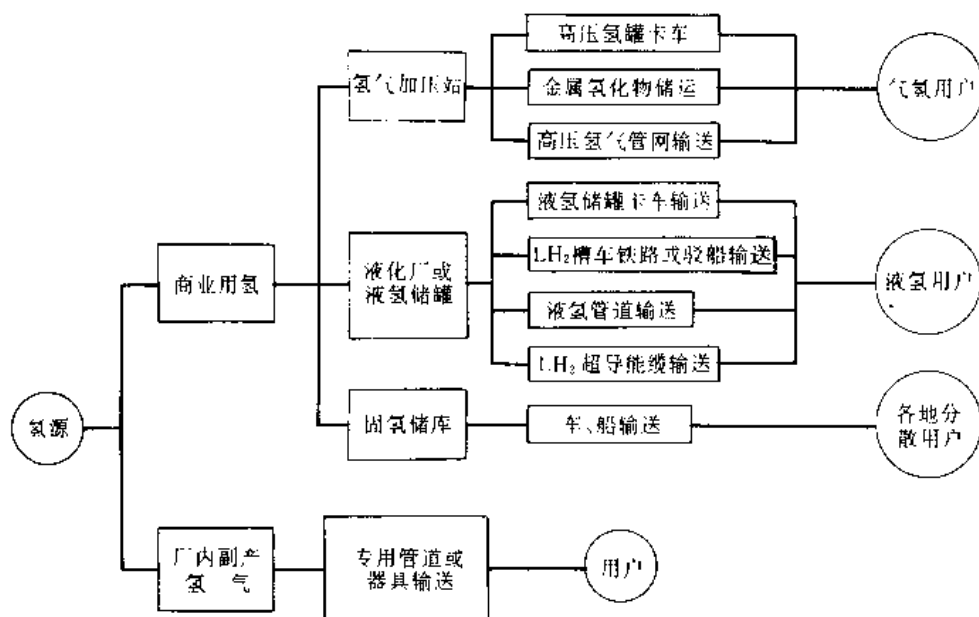


图7 未来的综合输氢方案示意图

离不远(最长输氢距离为208km),故中间不设氢气加压站。如输氢距离较远,则通常每隔160km可设置一个加压站。对有现成煤气或天然气管网的中、大城市,可以将后者加以改造以用于输氢。

氢气也可在高压下装储于钢瓶或钢罐中,然后放在罐车或牵引卡车,或船舶上作较长距离的输送。由于装载的氢气重量只占总运输重量的很小比例(1~2%),故此种输氢方法经济上不很合算。

5.2. 液氢输送

液氢既可用专设的液氢管道输送,也可用车辆或船舶作远距离的运送。由于储氢容器及输液管道都需有高度的绝热性和安全性,并在输运中消耗一定的冷量,故输氢系统的设计、结构与工艺都比较复杂,输氢成本也较贵。液氢的管道输送一般用于离液氢制备厂或储氢地点不远的场所,譬如火箭或航天飞机发射场以及烧液氢的飞机场等。此时,把中心制氢站或大型储氢液罐中的液氢短期而集中地连续灌输给发动机。

当液氢生产厂的所在地离用户较远时,可把液氢灌装于特制的绝热槽罐内放在卡车、机车或船舶上输运。

为适应大容量的液氢的洲际运输,可采用海上船舶的长距离洲际运输。此时也可以把液氢转化为液态氢化物,如甲基环己烷(C_7H_{14})或寄存在储氢金属中,以利于装载方便和运输安全并降低其运输成本。

为降低远距离输送能量的成本,还提出过“超导输能管”的设想。此时,液氢输送和远距离电力输送都放在一根共同的缆管中进行,所谓“超导输能电缆”。用此法可以节省投资费用并增大输送的能量。

5.3. 配氢站

跟城市或发达的乡镇公路上的汽车加油站相仿,当车辆用氢比较发达,燃用液氢的自动车应用普遍时,就得在城市和公路上配置加氢站以灌装液氢。

车用加氢站一方面连接储氢容器以接受液氢中心站运来的液氢,另一方面通过柔性连接管与车辆上储氢罐相联接以配灌液氢(见图8)。

6. 氢能利用

氢能的应用面很广。其主要使用领域有以下几个方面:(1)氢核武器与聚变能发电;(2)宇航推进;(3)车船动力;(4)氢能发电;(5)家庭用氢;(6)复合能源系统等。

6.1. 氢核武器与聚变能发电

氢核聚变能的利用有两个方面,即:军事利用和民用。

氢核聚变能的利用在军事上最先实现。出现了氢弹和各种威力不等的氢核武器。由于氢核反应释放的能量巨大,故这类武器起着极大的威慑作用。氢核武器是一种不可控制的聚变能利用装置,其中聚变反应一经激发就不可收拾,造成剧烈的爆炸效果。由于它对人类的杀伤力很大,故应极力禁用。

氢核能应当作和平的民生利用,它可以改造自然,造福人类。通过对氢核爆炸力的控制,可用于爆挖水库、开掘河道;便利开矿、改造沙漠;普及灌溉,调节气候;发展农业、绿化大地;融化冰雪、繁荣两极。

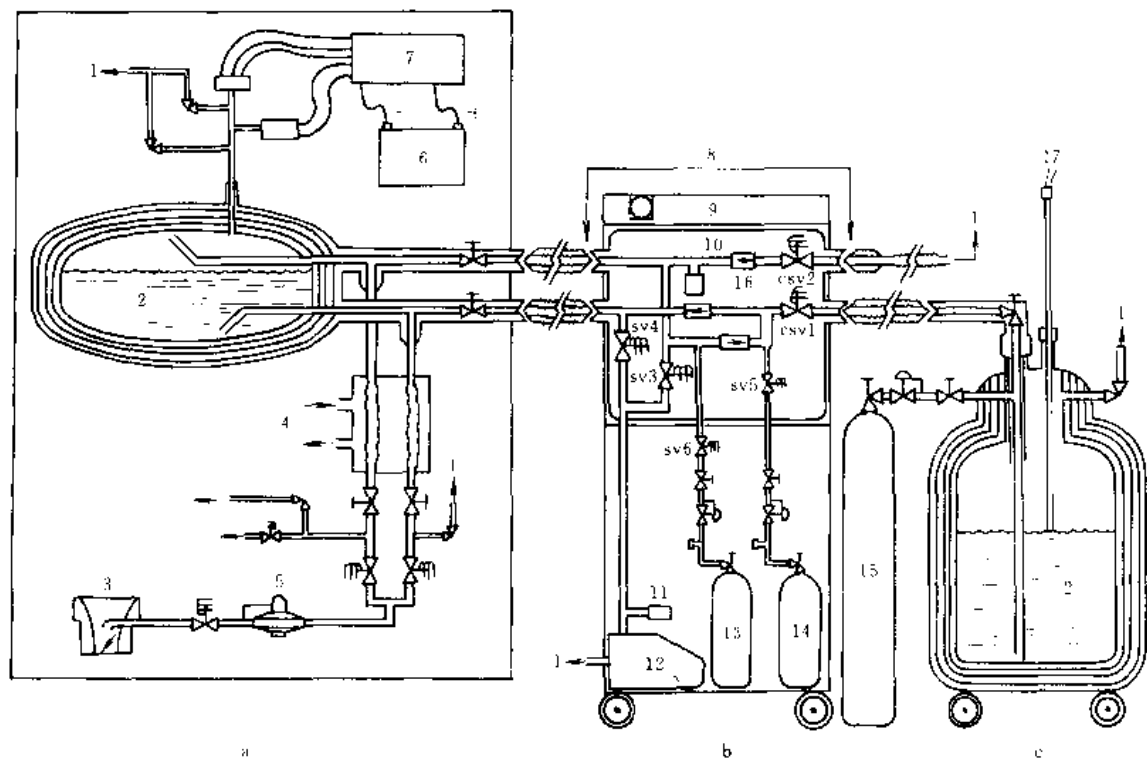


图8 汽车用液氢的供应设备与充装系统

a. 车上设备部分; b. 充氢站; c. 供氢的杜瓦罐

1—排气;2—液氢;3—气化器;4—发动机冷却水进出口;5—调压阀;6—蓄电池;7—液面及压力指示器;8—插接管;
9—氢敏感元件;10—真空;11—真空敏感元件;12—真空泵;13—氮气;14—氢气;15—氢气;16—液体敏感元件;17—液面探管

氢核聚变能的首要和平利用是聚变能发电。通过建立受控核聚变电站,可以源源不断地以氘氚为燃料产生出巨大的电能,用于发电和制氢等。

氢核聚变能而且是一种便宜的新能源。

6.2 氢氧火箭与航天飞机

液氢和液氧作为火箭发动机和航天飞机的燃料在航天领域中的应用已有相当长的历史,且其应用效果十分显著。从美国的各种航天飞机、法国的阿里阿娜火箭、日本的H2火箭以至中国的长征三号火箭的最后几级都是采用液氢作为推进剂的。

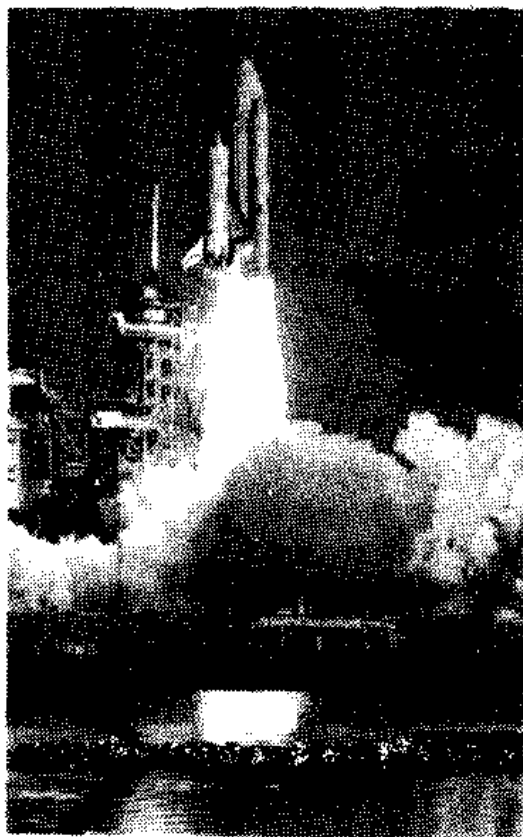
在氢氧火箭中,液氢(LH_2)和液氧(LO_2)分别进入发动机燃烧室中,在那里混合、反应。产生出3000~4000K以上的高温燃烧产物,后者以超音速流过拉伐尔喷管发生出巨大的推力,推动火箭或航天飞机飞入太空(参见图9)。

迄今,航天工业是液氢的最大用户。

火箭发动机和航天飞机用氢的主要优点如下:

(1) 氢氧燃料反应释放的燃烧热大、燃烧产物的排气温度高,故火箭的比冲大;

(2) 液氧可用以冷却发动机的燃烧室和机身并改善发动机及飞机的工况;

图9 采用 LH_2/LO_2 火箭发动机的航天飞机的发射情景

(3) 氢氧燃烧产生的污染小, 其燃烧产物是清洁的水且可供饮用;

(4) 氢氧燃料还可用于燃料电池, 供太空中用电;

(5) 氢具有优良的燃烧特性和良好的冷却与传热性能;

(6) 用 LH_2 作为燃料可使航天飞机一步登天;

(7) 氢在全球的可获性大、资源丰富。

氢在航天领域中的优良和成熟的应用经验也为今后洲际的军用和民航飞机中的应用打下基础。特别是对时速达 10000km 以上的超高音速飞机, 用液氢作为发动机的燃料非常合适, 有着广阔的应用前景。

6.3. 车船动力

在汽车、火车和舰船等运输工具中, 用氢能产生动力来驱动车、船既可发挥氢燃料本身的固有特长, 又可满足车辆船舶的某些特殊要求。无论从能源开发、能源节约及环境保护等方面来看, 都可带来很大的经济和社会效益^[16]。

根据自动车辆上储氢和用氢方式的不同, 氢能汽车有液氢汽车、金属氢化物汽车及渗氢汽车之分。前两种汽车跟普通烧汽油或柴油发动机的车辆在燃料供应系统及

发动机结构方面有颇大的差异。后一种汽车基本上仍以燃油汽车为基体, 仅在汽油中渗入某一百分比的氢气以改善发动机的工况, 减轻对环境的排气污染。

图 10 和图 11 为一种金属氢化物汽车和渗氢的汽油发动机汽车的透视图。

不论是液氢汽车或金属氢化物汽车, 由于它们的排气对环境的污染小、噪音低, 故特别适用于行驶距离并不太长而又人口稠密的城市、住宅区以及地下隧道等地方。

用氢作为机车燃料可以摆脱或削弱对煤、石油等化石燃料以及对具有放射性的核裂变燃料的依赖。特别是水力资源丰富的国家或地区, 利用廉价水电集中制氢, 并以液氢作为机车动力和能源可以使车辆达到高速、高效、低噪音、低污染的先进运输要求, 而铁道系统的装备也可大大简化。

用氢能作为舰船的动力源具有同样的好处。其中的一个突出的实例就是用氢能作为潜艇的水下推进动力。用氢氧作为燃料的氢氧电池并配以铅酸电池构成一套氢能发电系统, 它既可推进潜艇又可作艇上照明和空调等能源。其优点是: 潜航期长、无噪音、潜水深度不受推进系统限制以及排气无污染等等, 非常适合于军事上的需要。图 12 为一种潜艇用的氢能推进装置。

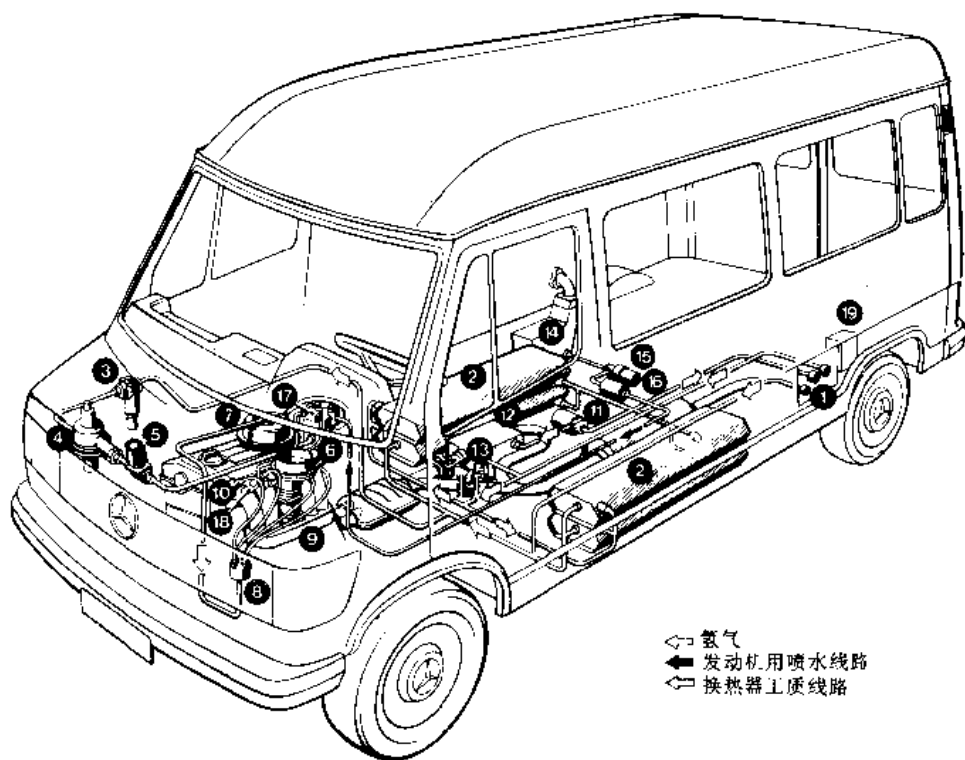


图 10 梅赛特-奔驰金属氢化物汽车

- 1—充装氢气的接头; 2—金属氢化物储氢箱; 3—过滤器; 4—减压装置; 5—电磁阀; 6—氢气分配器; 7—差压调节器;
8—四通路的氢分配器; 9—吸气管; 10—氢气喷射器; 11—循环泵; 12—排气对水的换热器; 13—排气翼门;
14—发动机注水水箱; 15—喷水泵; 16—过滤器; 17—配水器; 18—喷水用的喷嘴;
19—控制储氢压力及监护发动机安全运行的电子控制系统

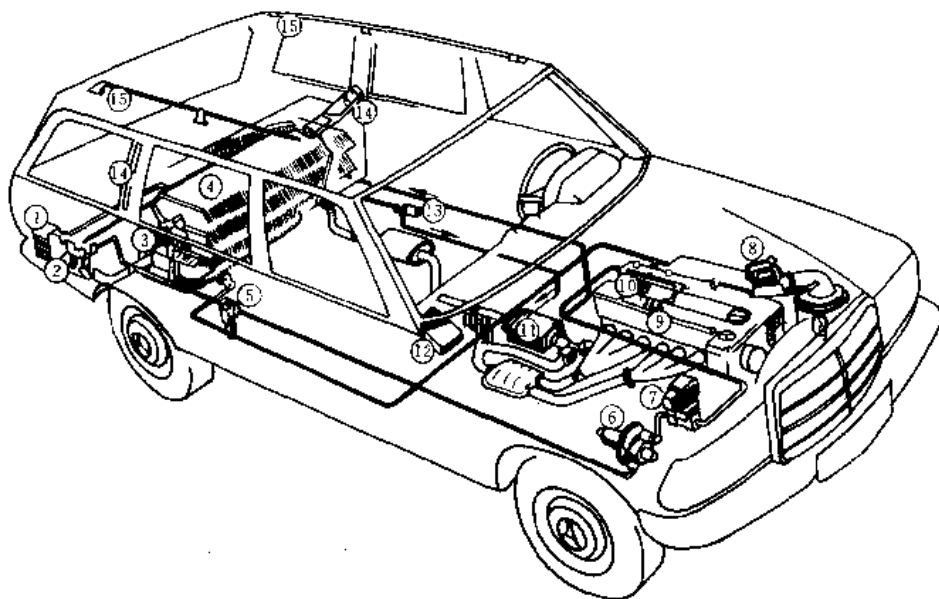


图 11 一种 M-B 公司出品的 T 型渗氢汽油发动机汽车

- 1- 电子控制系统；2- 充装接头；3- 汽油箱；4- 金属氢化物储氢箱；5- 滤清器；6- 减压装置；7- 截止阀；
8- 节流阀伺服马达；9- 氢气喷射阀；10- 汽油喷射阀；11- 排气热交换器；12- 发动机电子控制系统；
13- 换热器用的循环泵；14- 储氢系统的放氢口；15- 乘客室的通风口

6.4. 氢能发电

人类需用的大量电力今后不仅可用核电站来产生，而且也可用氢氧反应释放的燃烧热来提供。氢能发电的设想是基于两大发展技术：(a) 利用丰富的阳光分解水制取大量的氢和氧；(b) 把氢液化，然后运往各地电厂用户作为其发电的能量。

氢能发电有如下的应用途径。

(1) 用氢氧发电来调节电网高峰。对于一个大电网，总需配有备用机组以调节电力高峰；而氢氧发电机组最适合调峰使用(如图 13 的调峰装置)。因为这种机组结构简单、尺寸紧凑、投资小、起动快、排气又没有污染，有利于环境卫生。

(2) 作为轻水堆蒸汽过热补燃能源。当前，轻水堆蒸汽发电厂的工作蒸汽，其初压和初温都不高，蒸汽的温度大，造成整个核电站的热电转换效率太低。用氢能补充加热工作蒸汽，既可提高整个核电站的效率，又不增加电站的很多投资，而且还可提高电站的运行灵活性。

(3) 用作基本负荷发电机组的燃料。此时可采用先进的多级氢氧燃烧及高温间热的循环装置以提高电厂的效率。

(4) 用于氢-氧或氢-空气燃料电池。后者在低温下化氢氧反应的化学能为电能。

氢氧电池的主要优点如下。(a) 换能效率高，它不受卡诺效率所限制。(b) 电池的比功率大，尺寸紧凑，便于

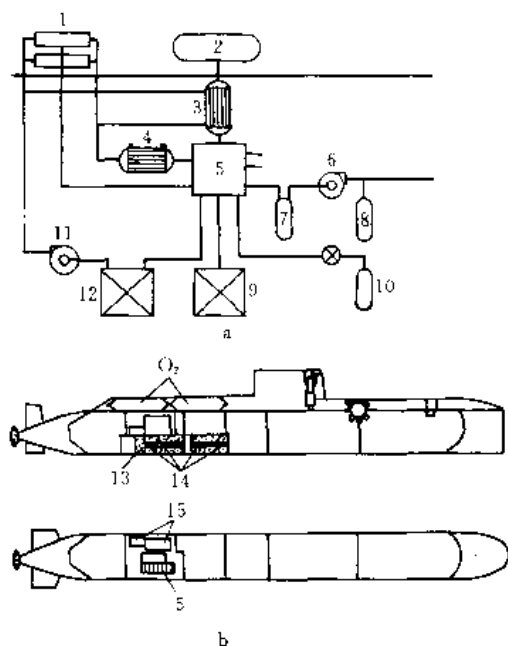


图 12 一种潜艇用氢氧电池推进装置

a. 系统简图；b. 潜艇上的布置图

- 1- 金属氢化物储氢箱；2- 储氧箱；3- 蒸发器；
4- 冷却器；5- 氢氧电池设备；6- 残气泵；7- 催化剂；
8- 残余气体；9- 合成的水箱；10- 氮气；11- 冷却水泵；
12- 冷却水箱；13- 反应水箱；14- 复合动力装置；15- 辅机

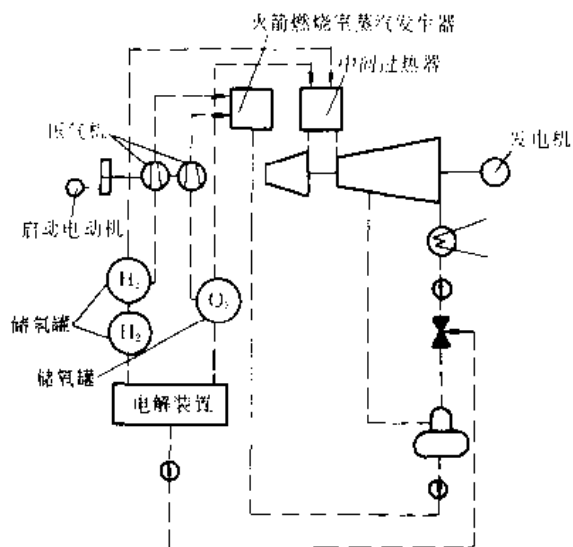


图 13 氢-氧尖峰负荷发电装置

携带移动。(c) 电池本身无转动部件,也没有高温引起的部件寿命问题。(d) 工作安全可靠,使用方便,噪音极小且对环境无污染。氢氧电池目前主要用作空间技术、潜艇、通讯设备等的电源。近年来已推广到汽车及民用发电等领域中。

6.5. 家庭用氢前景

随着化石燃料时代的衰落,氢能必将进入千家万户成为日常家用的一种主要能源。氢既可作为家庭燃烧炊具的燃料,又可供家庭取暖、空调、冰箱和热水等的能源。随着供氢管道网络的发展,氢能还能提供汽车和摩托车等使用。特别是当氢能系统和太阳能、风能和水能等相结合时,可以形成家用的崭新的清洁能源系统。图 14 形象地勾划出未来家庭用氢的前景。

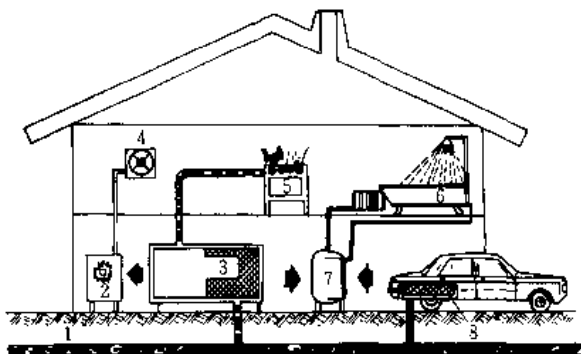


图 14 家庭用氢的前景图

1—输氢干道；2—冰箱；3—氢化金属储氢罐；4—空调；5—厨房炊具；6—浴水供应；7—热水箱；8—汽车用储氢箱

6.6. 与其他再生能源的结合

氢能除可独立自成系统供工业、农业、国防及民生使

用外,还可和其他长远的特别是和可再生的清洁能源系统相结合,构成各种综合的清洁能源系统。

氢能与核能结合可构成核氢能源及动力系统^[1]。它具有核能和氢能系统的各自优点,并克服了核能系统不便移动和在应用上受放射性制约的两大缺点。

氢能与太阳能相结合,可以充分利用陆、海、空中的广阔空间来采集阳光的优点,以获得廉价和丰富的太阳能。这种氢能-太阳能复合系统既可供热、发电,又可制氢、制氧获得原料和动力,并且可以氢作为中间载能体及燃料。使得分散的不能连续、普遍使用的光能变为可储、可输、使用方便的清洁燃料和原料(见图 15)。这是一种具有美好前途的复合能源系统。

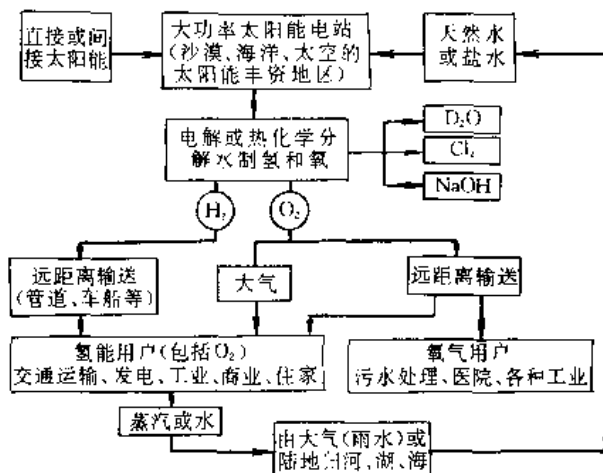


图 15 太阳能-氢能系统的结合概念图

属于这类复合能源系统的还有水能-氢能及风能-氢能系统以及把太阳能、水能、风能和氢能四者结合起来的复合能源系统(见图 16 的图例)。

7. 安全性与经济性

安全性与经济性是氢能利用和发展过程中的两大关键问题,因为前者关系到氢能是否能安全可靠地使用,不危害人身和设备安全;后者牵涉到氢能与其他能源相比利用上是否经济合算。

7.1. 安全性

在一般人的心目中,氢能似乎是一种使用上很可怕、很危险的能源,因为说到氢就会联想到爆燃或爆炸。这种先入为主的错误偏见必须加以纠正。不可否认,氢确实存在有使用上的危险因素。但是氢的安全性是与下列因素有关。(a) 氢本身特有的危险品质;(b) 外界使用环境和方法;(c) 用氢系统的结构、材料和氢流中所含的杂质;(d) 使用人员对用氢规律的认识与掌握等。

氢的易燃特性,如:密度小、泄漏快,扩散及导热系数大、易与氧形成预混的可燃气体以及点火能量小、火焰

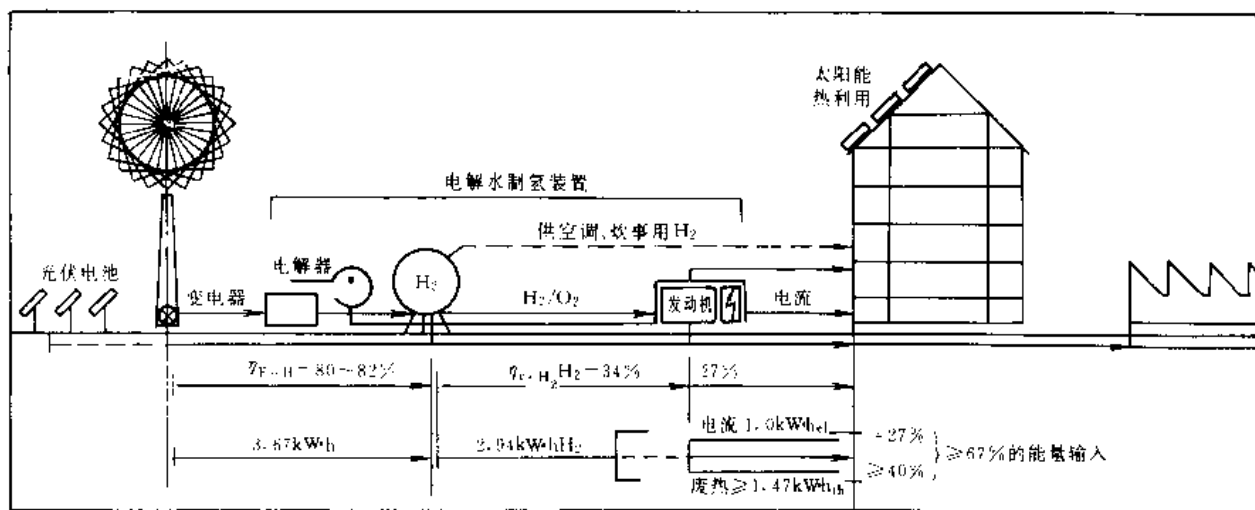


图 16 太阳能-风能-氢能联合系统

速度快、着火及爆震范围宽广等等使氢具有危险的固有品质。氢在通常不良通风和缺氧的条件下对人有窒息性。液氢的低温特性不慎时可冻伤人身并在流动和状态变化过程中会引起管道容器的泄漏和破裂，甚至与管道中氧气相遇而混合产生爆炸。氢的化学活性与渗透作用能力使它能与多种金属反应造成对金属的氢脆。但是，这些氢的危险品质尚需有外界条件的激发以及使用人员的不当才能酿成灾祸。如果设计、使用人员能充分认识和掌握用氢规律、通过外因采取安全措施，譬如：(a) 保持管道、容器的密封，严防泄漏；(b) 对用氢现场保持通风及隔离火源；(c) 在使用前对输氢管道、容器进行彻底置换和严格清洗；(d) 设置必要的安全防爆系统与监控仪表；(e) 规定安全距离、构筑防护区域和采用专列运输；(f) 选用合适材料、保证用氢系统的装配、设计工艺；(g) 严格操作规程、培训合格操作人员等等，则就可防患于未然，达到安全可靠的使用目的。

国内外大量的使用实践经验表明：氢和电一样，有着良好的安全使用记录，它并不比其他燃料或可燃物更可怕、更危险。过去出现的一些事故都是使用者对氢的特性和其工作规律认识不足，或者是思想上疏忽和操作上失误所致。其大多数都是可加以避免的。

7.2 经济性

和评价其他能源系统一样，氢能系统的经济性主要体现在：(1) 能源的最终使用价格（或称有效价格 C_e ），美元/GJ；(2) 能源的总利用效率 η_0 这两个经济指标上。

能源的有效价格 C_e [13] 如式 (15) 所示：

$$C_e = (T_p + T_d + T_l + T_m + T_n) / W_e = \frac{\sum T_i}{W_e} = \frac{C_T}{W_e} \quad (15)$$

式中 $C_T = \sum T_i = T_p + T_d + T_l + T_m + T_n$ ；

T_i ——分别代表能源的生产、储存和输配、固定投资、运行维护以及环境保护费用；

C_T ——各种花费之总和；

W_e ——最终有效使用的能量，GJ。

氢能使用系统的总能量利用效率如式 (16) 所示：

$$\eta_0 = \frac{W_e}{E_i} = \eta_p \cdot \eta_d \cdot \eta_c \cdot \eta_e \quad (16)$$

式中 E_i ——消耗于给定用氢系统的一次能源的总耗量，GJ；

η_0 ——给定氢能使用系统的总能量利用效率或称换能效率，%；

$\eta_p, \eta_d, \eta_c, \eta_e$ ——分别代表各分部系统，如：能源生产系统，输储系统，转换系统和最终能量利用系统的效率。

传统上，习惯以制氢成本和制氢效率两个指标来衡量一个氢能利用系统的经济性。事实上，这两个指标，特别是单个的制氢成本并不能反映整个用氢系统的经济性，而只可作为单方面的经济性的粗略计算。

制氢成本美元/(GJ·H₂)，随制氢的原料价格和制氢工艺而不同。目前，气氢的生产价格大致是：天然气制氢 4~5 美元/(GJ·H₂)；重油部分氧化法制氢 5~7 美元/(GJ·H₂)；煤气化制氢 7~10 美元/(GJ·H₂)；电解水制氢 9~12 美元/(GJ·H₂)。液氢的生产价格尚需加上氢的液化费用，因而液氢的制氢成本约为 6.5~14 美元/(GJ·H₂)。核热化学制氢成本在近 50 年内估计在 8~13 美元/(GJ·H₂) 之间，它与使用反应堆的类型与制氢工艺有关。太阳能制氢成本约为 8.4~30 美元/(GJ·H₂) 左右，视制氢设备和制氢工艺而异。譬如，对

表 5 各种制氢过程的换能效率

制 氢 过 程	换 能 形 式	制 氢 效 率, %
1. 轻碳氢化合物的蒸汽转换法	化学能—热能—氢能	$\eta_p = \eta_{th} = 55 \sim 79$
2. 重碳氢化合物的汽碳反应	化学能—热能—氢能	$\eta_p = \eta_{th} = 50 \sim 60$
3. 重油的部分氧化反应	化学能—热能—氢能	$\eta_p = \eta_{th} = 50 \sim 76$
4. 煤的气化制氢		
a. K-T 法	化学能—热能—氢能	$\eta_p = \eta_{th} = 50 \sim 70$
b. 鲁奇法	化学能—热能—氢能	$\eta_p = \eta_{th} = 43 \sim 63$
c. 高级 HTR	化学能 } 核 能 } → 热能—氢能	$\eta_p - \eta_{th} = 45 \sim 60$
5. 电解水制氢		
a. 碱性非峰载电解	化学能—热能—电能—氢能	$\eta_p = \eta_{th} \cdot \eta_e \cdot \eta_{ely} = 26 \sim 34$
b. 非峰载固体电解质	化学能—热能—电能—氢能	$\eta_p = \eta_{th} \cdot \eta_e \cdot \eta_{ely} = 28 \sim 36$
c. 高级 HTR-固体电解质	核能—热能—电能—氢能	$\eta_p = \eta_{th} \cdot \eta_e \cdot \eta_{ely} = 32 \sim 40$
d. 高级 HTR-固体氧化物电解	核能—热能—电能—氢能	$\eta_p = \eta_{th} \cdot \eta_e \cdot \eta_{ely} = 40 \sim 50$
6. 混合式热化学-电解制氢		
a. 硫酸族系制氢循环(高级 HTR)	核能—热能 } 电能 } → 氢能	$\eta_p = \eta_{th} = 40 \sim 54$
b. 聚变堆-热化学或混合制氢	核能—热能 } 电能 } → 氢能	$\eta_p = \eta_{th}(\eta_e) = 30 \sim 70$
7. 太阳能制氢		
a. 太阳能电池光伏制氢	太阳能—电能—氢能	$\eta_p = \eta_{sc} \cdot \eta_{ely} = 6 \sim 20$
b. 太阳能热-电混合制氢	光能+热能+电能	$\eta_p = 15 \sim 20$
c. 太阳能光热制氢		
热化学循环	光能—热能—氢能	$\eta_p = \eta_{th} = 30 \sim 40$
光热发电-电解水制氢	太阳能—热能—电能—氢能	$\eta_p = \eta_{th} \cdot \eta_e \cdot \eta_{ely} = 12 \sim 25$

太阳能电池电解制氢系统,当前的制氢成本约为 15~30 美元/(GJ·H₂),而远期估计可降低为 6~10 美元/(GJ·H₂)。太阳能高温制氢的成本应从以上的高值方向估取。

各种制氢过程的制氢效率如表 5 中所示。

从表 5 统计的数据中可以看出:(a)利用化石燃料制氢的效率目前为最高;(b)热化学制氢和核能的高级高温堆电解制氢,其换能效率可望达到或甚至超过化石燃料制氢的效率;(c)太阳能制氢效率目前最低,特别是太阳能电池电解制氢的效率目前只处于 6~20% 的水平。即使将来光电转换效率约提高到 30%,制氢效率也只有 15~36% 左右。但是,以太阳能作为一次能源,其本身是不费成本的,主要决定于设备投资与维护、折旧等费用。今后,太阳能电池的成本大幅度降低,可以弥补其能源利用效率上的不足。因此,太阳能电池电解制氢系统有希望成为 21 世纪取代化石燃料的新能源系统。

8. 展 望

氢及其同位素不仅资源丰富,内部蕴藏能量大,产物清洁、不污染环境,而且可储、可输、转换及使用方便,是人类今后的通用燃料和理想能源。

氢还可与化石燃料、核能、太阳能、水能和风能等自

然能源相结合构成复合能源系统;彼此取长补短,在应用上更易灵活、转化、普及、推广。

氢在航天、航空领域中已显示出优良的应用成果。今后,随着化石时代的衰落,它必将普及到各种军用及民用领域并渗透到千家万户成为一种重要的家用能源。

核聚变能和太阳能是未来大规模制氢的主要能源,它们取之不尽、用之不竭。其次,则是水能和风能等清洁再生能源。聚变能-氢能和太阳能-水能-风能-氢能所构成的复合能源系统将成为人类长远的战略能源系统,其发展远景不可限量。

太阳能电池电解制氢系统和水能电解制氢系统可望在下个世纪逐渐取代化石燃料能源系统成为供电、制氢的主要能量源泉。

参 考 文 献

- [1] 陈丹之,《氢能》,第 1 版,1 页,西安交通大学出版社,西安,1989 年。
- [2] Fischer, M., "Utilization of Solar and Nuclear Energy for Hydrogen Production", in "Hydrogen Energy Progress VI", vol. 2, p. 460, Pergamon Press, Oxford, 1986.
- [3] Nutall, L. et al., "Hydrogen Generation by Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis", in "Proc. of Miami

- Conference", p. 441, Miami, 1975.
- [4] Vandenborre et al., "A Survey of First Year Intensive R & D Work in Belgium on Advanced Alkaline Water Electrolysis", in "Hydrogen Energy Progress IV", vol. 1, p. 107, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [5] Beghi, G. E., "A Decade of Research on Thermo-chemical Hydrogen Production at The Joint Research Centre Ispra", in "Hydrogen system", vol. 1, p. 153, Pergamon Press, Beijing, 1985.
- [6] Kameyama, H., Yoshida, K., "Br-Ca Fe Water Decomposition Cycles for Hydrogen Production", in "Proc. of The 2nd WHEC", p. 829, Zürich, 1978.
- [7] Brecher, L. E. et al., "The Westinghouse Sulfur Cycle for the Thermochemical Decomposition of Water", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **2** (7), (1977).
- [8] Beghi, G. E., "Present Status and Future Prospects of Thermochemical Hydrogen Production", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **4**, 499, (1979).
- [9] Besenbruch, G. E. et al., "Hydrogen Production by GA Sulfur Iodine Process", in "Hydrogen Energy Progress IV", vol. 1, p. 243, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [10] Wentof, R. H., Hanneman, R. E., "Thermochemical Generation, G. E. Report, 73CRD-222", 1973.
- [11] Belousov, I. G., Legasov, V. A., Rusanov, V. D., "A Plasmachemical Concept for Thermochemical Hydrogen Production", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **5**, 1 (1980).
- [12] Steinberg, M., Cheng, H. C., "Modern and Perspective Technologies for Hydrogen Production from Fossil Fuels", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **14** (11), 797 (1989).
- [13] Billas, B. et al., "The Methane-Methanol Hybrid Cycle", in "Hydrogen Energy Progress IV", vol. 2, p. 579, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [14] Schulten, R., "Nuclear Energy as A Primary Energy Source for Hydrogen Production", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **5**, 281, (1980).
- [15] Krikorian, O. H., Brown, L. C., "Thermochemical Hydrogen Production Based on Magnetic Fusion", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **8** (7), 515 (1983).
- [16] DLR, "Solar Hydrogen Energy Carrier for the Future", p. 25, Baden-Württemberg Ministry of Economic Affairs and Technology, Germany, 1988.
- [17] Chen, D. C., Veziroglu, et al., "Effect Cost of Fuels, Comparison of Hydrogen with Fossil Fuels", in "Hydrogen Energy Progress IV", vol. IV, p. 1503, Pergamon Press, Oxford, 1982.

qingxiusuan

氢溴酸 Hydrobromic Acid 见溴化合物。

qingyanghuana

氢氧化钠 Sodium Hydroxide 见烧碱。

qingqi

清漆 Varnish 见涂料 1. 综述。

qing'anlei huahewu

氰胺类化合物 Cyanamides

殷筱龙 四川化工厂

1. 概述	115	3.3. 生产方法	122
2. 氰胺	116	3.4. 产品规格及分析测试方法	123
2.1. 物理性质	116	3.5. 毒性	123
2.2. 化学性质	116	3.6. 贮存、运输和安全	123
2.2.1. 水解反应	117	3.7. 用途	123
2.2.2. 聚合反应	117	4. 三聚氰胺	124
2.2.3. 加成反应	117	4.1. 物理性质	124
2.2.4. 取代反应	117	4.2. 化学性质	124
2.2.5. 其他反应	118	4.2.1. 热解反应	124
2.3. 生产方法	118	4.2.2. 水解反应	125
2.4. 产品规格及分析测试方法	119	4.2.3. 和甲醛反应	125
2.5. 毒性	119	4.2.4. 生成盐类	125
2.6. 贮存、运输和安全	120	4.2.5. 其他反应	125
2.7. 用途	120	4.3. 生产方法	126
3. 双氰胺	120	4.3.1. 高压法	126
3.1. 物理性质	120	4.3.2. 低压法	128
3.2. 化学性质	121	4.4. 产品规格及分析测试方法	131
3.2.1. 水解反应	121	4.5. 毒性	131
3.2.2. 和甲醛反应	122	4.6. 贮存、运输和安全	132
3.2.3. 生成杂环化合物	122	4.7. 经济概况	132
3.2.4. 和铵盐和胺反应	122	4.8. 用途	133
3.2.5. 和无机酸、有机酸及碱反应	122	参考文献	133

1. 概述

氰胺及其碱土金属化合物在史前时代已存在于自然界。于原始生命形成的过程中它可能曾参与磷酸化及肽键生成的反应^[1]。现今已有一系列氰胺化合物投入工业规模生产,其中首先是氰氨化钙 CaCN_2 [156-62-7] (俗称石灰氮或碳氮化钙),它于1905年开始工业规模生产,当时主要作为一种农用肥料和制取氨的原料。到1913年哈伯法合成氨工业 (Haber ammonia process) 取得成功,并迅速发展为生产氮肥的主力,氰氨化钙遂逐步退出世界肥料市场。至今还有一些国家如德国等在酸性土壤地区

用它作为肥料、农用灭虫除草剂等。氰氨化钙现仍为制造氰胺化合物及其他化学产品的主要原料之一。

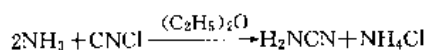
由氰氨化钙可制得的氰胺及其一系列衍生物,其中最主要的有氰胺、双氰胺 (二聚化合物) 及三聚氰胺 (三聚化合物)。在上世纪已分别制得上述各氰胺化合物,当时在工业上用途不多。因而未得发展。直到第一次世界大战后才陆续发现它在工业上的许多用途,如和甲醛缩合后的产物在制造树脂粘合剂及织物、纸张处理等方面有着广泛的用途,其中三聚氰胺甲醛树脂,在耐热、抗水、耐磨等方面具有优异特性,受到人们的重视。

直到1940年氰胺的生产一直以氰氨化钙为原料,而

氰氨化钙在制造过程中需用大量热能,从而使胍胺及其衍生物价格昂贵,限制了它们在工业上的应用。以二氧化碳和氨为原料制造尿素的工艺投入工业规模生产后,于1960年以尿素为原料制造三聚胍胺的工艺也获得成功并投入规模生产。此时原料由高能耗的氰氨化钙转为由现代化大工厂生产的廉价尿素,彻底改变了胍胺及其衍生物的生产条件。并为胍胺在工业上的应用起到推动作用。近20年来,胍胺系列产品得到空前发展,其中以三聚胍胺最为突出,不但推出各种不同生产流程,且生产规模也日趋大型化,现在单系列能力已达60 kt/a,世界生产能力已超500 kt/a,成为胍胺系列中发展最快的一个品种。

2. 胍 胺

胍胺 [420-04-2], 又名氨基胍, 结构式 $\text{H}_2\text{NC}\equiv\text{N}$, 分子式 CH_2N_2 , 分子量 42.04。于1838年 A. Bineau 首先以气氨通过溶于无水乙醚中的氯化氰而制得胍胺^[2]。



胍胺现在是由氰氨化钙的水悬浮液加酸反应而得。它几乎全部用于制备双胍胺 (CH_2N_2)₂, 实际上是由氰氨化钙制双胍胺的中间产物。胍胺的水溶液不稳定, 不能长期存放。因此于1960年前市场上没有商品胍胺供应, 都是自产自销。后由于工艺技术的改进, 至1961年方有50%胍胺水溶液供应市场, 1964年开始供应胍胺结晶。直至目前, 胍胺与其他胍胺衍生物相比在工业上用途不很多, 主要用于一些含氮化学品的制备, 如硫脲 $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ [62-56-6] 及胍盐等。

2.1. 物理性质

胍胺为无色、易潮解、正交系结晶。它能溶于一系列溶剂中, 在极性有机溶剂如低级醇、脂及酮等中溶解度都较大, 而在非极性溶剂中则较小。胍胺在水中的溶解度很大, 见图1。

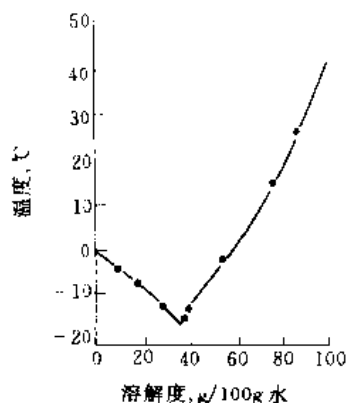
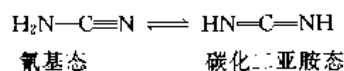


图1 胍胺在水中的溶解度

胍胺有两种互变异构体, 红外线及拉曼光谱检测认为系胍基态^[3]。



胍胺主要物理性质见表1。

表1 胍胺主要物理性质

性 质	数 据
熔点, °C	45
沸点, °C	
101 kPa	分解
2.47 kPa	140
1.6 kPa	132~138
75 Pa	85~87
密度 (57°C), g/cm ³	1.069
蒸气压 (至 120°C) ^①	$\lg p = \frac{-3.58 \times 10^4}{T} + 8.91$
离解常数 (25°C)	
K_a	5.42×10^{-11}
K_b	2.5×10^{-15}
比热容 (0~39°C)	2.291
J/(g·K)	
生成热 (25°C), kJ/mol	58.77
溶解热 ^② (15°C), kJ/mol	-15.1
中和热 ^③ , kJ/mol	15.5
熔融潜热, J/g	208.5
蒸发潜热, kJ/mol	68
燃烧热, kJ/mol	718
二聚能, kJ/mol	31.4
HNCN ⁻ 离子电导率	
(25°C), S/cm	54.4
折射率 n_D^{25}	1.4418
溶解度 (25°C)	
g 纯胍胺/100ml 溶液水	87
氯仿	0.35
苯	0.11
正丁醇	28.8
丁酮	50.5
醋酸乙酯	42.4

① 式中 p 单位为 kPa, T 单位为 K。

② 在 1000 份 H_2O 中。

③ 过量 NaOH 溶液。

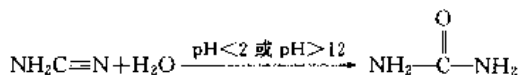
2.2. 化学性质

胍胺为弱酸, 但它是极为活泼的化合物。在胍胺分子中有一胍基团和一氨基团, 都能和一系列化合物产生反应。这些反应主要可分为两类: 一是和胍基团发生的加成反应, 二是和氨基团发生的取代反应。另如在二聚化得双

胍胺的过程中既有加成反应又有取代反应。在水溶液中, 这些反应取决于介质的 pH 值和温度。

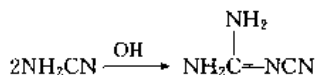
2.2.1. 水解反应

胍胺和水的反应, 在 pH 值为 7 时进行很缓慢, 但在酸性 (pH<2)、碱性 (pH>12) 或加热的情况下, 则反应大为加速而生成尿素^[4]。在较高温度时胍胺通过尿素而产生 CO₂ 和 NH₃。



2.2.2. 聚合反应

聚合反应是胍胺的重要反应之一。胍胺在存放过程中会产生二聚反应生成双胍胺, 在 pH 为 8~10 及温度 80℃ 左右反应进行很剧烈。

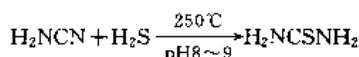


为防止在存放过程中的二聚反应, 必须添加酸性稳定剂, 一般为磷酸二氢钠, 以降低 pH 值, 并定期进行检测。在水溶液中两聚反应取决于 pH 值及温度。结晶胍胺中含有水, 如未添加酸性稳定剂, 在存放中也将产生剧烈的二聚反应。

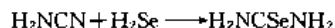
2.2.3. 加成反应

加成反应发生在胍胺的氨基团上, 很多化合物都能和它反应。

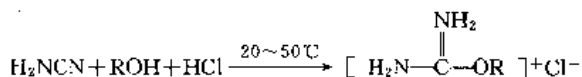
(1) 和硫化氢和硒化氢反应 胍胺在微碱性溶液中和硫化氢反应 (以氨为催化剂) 得硫脲^[5]。



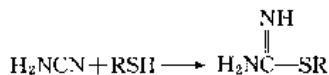
和硒化氢反应得硒脲^[630-10-4]^[6]。



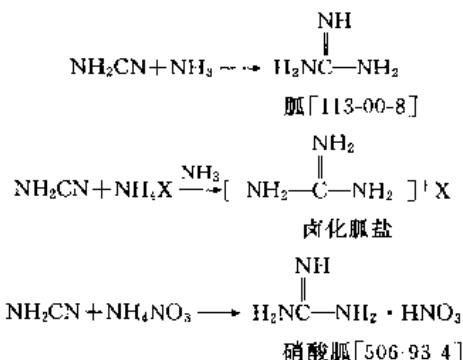
(2) 和醇类及酚类反应 胍胺和醇及酚类的加成反应系以干燥氯化氢通过胍胺的无水酒精 (酚) 溶液得 O-烷基 (芳基) 假脲盐。这反应比较缓慢, 需要较长时间及较高温度^[7]。



(3) 和硫醇类及苯硫酚类反应 胍胺和硫醇及苯硫酚的反应比它和醇及酚类的反应快, 产生假硫脲, 一般在乙醚中进行。

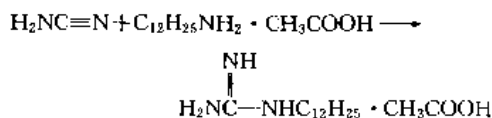


(4) 和氨及胺反应 胍胺的水溶液和氨、铵盐及胺都能很快进行反应, 生产脒及脒盐, 反应温度一般在 140℃ 左右。

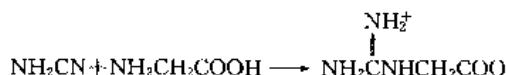


硝酸脒用于制造硝基脒。

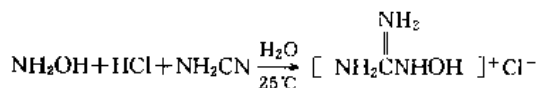
另外, 胍胺和醋酸十二烷胺反应生成杀虫剂醋酸十二烷脒。



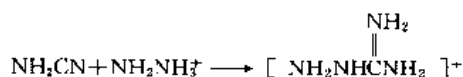
(5) 和氨基酸反应 胍胺和氨基酸反应生成羧基烷脒盐。胍胺和氨基乙酸反应生成脒基乙酸^[8]。



(6) 和羟胺反应 胍胺和盐酸胍反应生成羟基脒^[13115-21-4]^[9]。



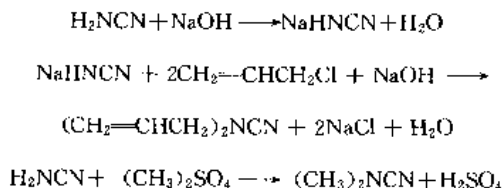
(7) 和肼反应 胍胺和肼反应生成氨基脒盐^[10]。



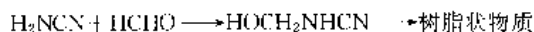
2.2.4. 取代反应

取代反应发生在胍胺分子中的氨基团, 很多化合物都和胍胺产生取代反应, 如酮、环氧化合物、酐、酰卤、酰胺、酰亚胺等。

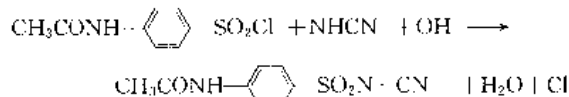
(1) 和卤代烷烃等的烷基取代反应 胍胺盐可和烯丙基氯、硫酸二甲酯等在水或酒精中产生二烯丙基胍胺^[538-08-9]或二甲基胍胺^[11]。



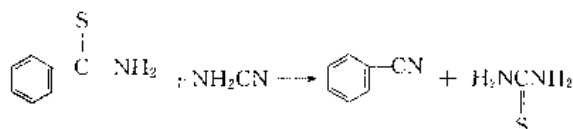
(2) 和甲醛反应 胍胺和甲醛产生羟甲基化反应生成羟甲基胍而后成树脂状物质。



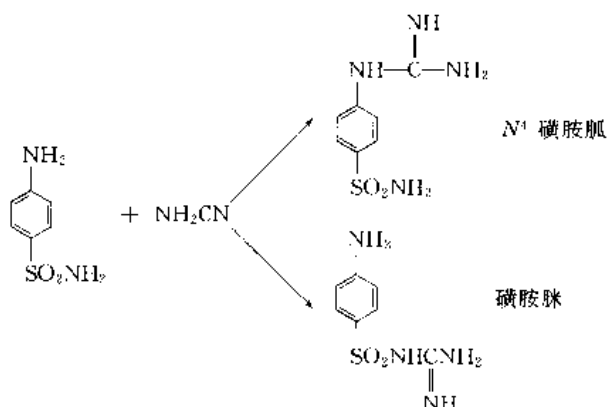
(3) 和磺酰氯反应 胍胺和 *N*-乙酰对氨基苯磺酰氯反应生成 *N*⁴-乙酰对氨基苯磺酰胍胺盐^[12]。



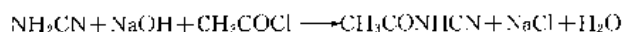
(4) 和酰胺及氨磺酰反应 胍胺和硫代苯甲酰胺反应生成硫脲和苯基胍^[13]。



胍胺和对氨基磺酰胺反应同时生成 *N*⁴-磺胺胍(即 *N*⁴-对氨基苯磺酰胍胺盐)及磺胺脒^{[57-67, 0]^[14]}。



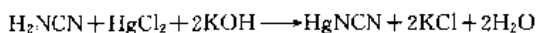
(5) 和酰基卤反应 胍胺和乙酰氯反应生成乙酰胍胺。



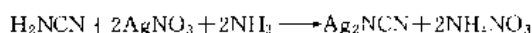
(6) 和氯化氰反应 胍胺和氯化氰反应生成二氰胍化钠^[1934-75-4]。



(7) 和氯化汞反应 胍胺和氯化汞与氢氧化钾反应生成胍氨化汞。



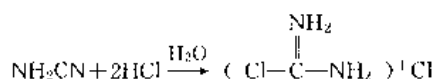
(8) 和硝酸银反应 胍胺和硝酸银反应生成胍氨化银^[3384-87-0]沉淀。



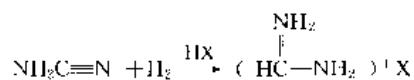
2.2.5. 其他反应

(1) 和氯化氢反应 胍胺和氯化氢反应生成盐酸胍

化甲脒。

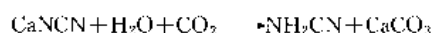


(2) 胍胺还原生成甲脒 胍胺经电解或以钨催化还原为甲脒盐。



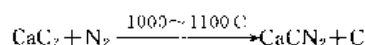
2.3. 生产方法

在工业上, 胍胺是由氰氨化钙在水介质中与 CO_2 反应制得的。



生产胍胺的工艺流程主要由下面两步组成。

(1) 以电石(碳化钙)通以氮气在 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 高温下生成氰氨化钙。



一般地由空气分离装置供应氮气。

上述反应是强放热反应, 一旦反应开始, 即不必继续加热, 而又由其自身反应维持反应所需的温度。一般以碳极电弧作为启动热源。在进料中还加入 $1 \sim 2\%$ 氯化钙或氰化钙以加速反应。

商品氰氨化钙俗称石灰氮。为灰色粉末或颗粒, 其规格如下:

CaNCN	65%
C(石墨)	12%
氧化钙	12~15%
含氮量	20~24%

少量硅、铁及铝等的硫化物, 氟化物, 氧化物及氢化物等。

(2) 将氰氨化钙以二氧化碳酸化而得胍胺。

生产过程是连续的。首先氰氨化钙和水在配料槽内迅速混合组成料浆, 并和循环料浆及循环滤液均匀混合后进入碳化槽。循环料浆用以控制温度, 料浆主要为胍胺溶液、固体碳酸钙、石墨以及随氰氨化钙带来的其他不溶物等。部分滤液循环是以控制料浆中的固体含量。在碳化槽内料浆吸收 CO_2 , 保持 pH 值为 $6 \sim 6.5$, 温度在 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 。反应完全后进行冷却以排除反应热。除部分料浆循环外, 其余部分进行过滤, 滤饼含碳酸钙及石墨等; 滤液为 25% 胍胺溶液, 部分滤液循环(回配料槽), 其余则供制备 50% 胍胺溶液及胍胺结晶。根据需要, 滤液可先经离子交换器去除钙及铁后再送供制备 50% 溶液及结晶胍胺。生产工艺流程见图 2。

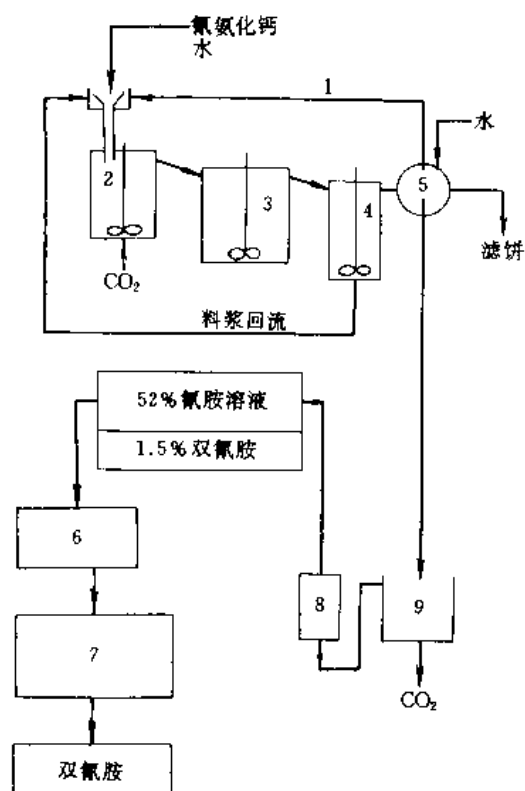


图 2 以氰化钙连续生产氰胺流程图

1—滤液回流；2—反应器；3—沉降槽；4—冷却槽；5—过滤机；
6—氰胺冷却及结晶；7—溶液浓度小于 38% 氰胺；
8—离子交换；9—贮槽

2.4. 产品规格及分析测试方法

(1) 产品规格 市场供应的氰胺有 50% 水溶液和固体结晶。目前生产氰胺的主要工厂欧洲德国 Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke 公司 (简称 SKW)、北美洲美国 American Cyanamid 公司都有上述两种不同规格的产品。

50% 氰胺水溶液

生产厂名 德国 SKW Trostberg 厂

商品牌号 SKW-Cyanamide L-500

规格

氰胺, %	50
双氰胺、尿素及有关化合物, % ≤	4
铁, mg/L ≤	300
钙, mg/L ≤	100
稳定剂, % ≤	2

生产厂名 美国 American Cyanamid 公司

商品牌号 Aero. Cyanamide-50

规格

氰胺, %	50
双氰胺, %	1.5
尿素, %	0.2
稳定剂 (NaH ₂ PO ₄), %	2
水, %	46.3
pH 值	4.5~5.0

氰胺固体结晶

生产厂家 德国 SKW Trostberg 厂

商品牌号 SKW-Cyanamide F-100

规格

氰胺, %	95~97
双氰胺, % ≤	1
水, % ≤	0.5~1
铁	微量
稳定剂, % ≤	0.05

生产厂家 美国 American Cyanamid 公司

商品牌号 Aero. Cyanamide-100

规格

氰胺, %	96
双氰胺, %	1.0
尿素, %	0.5
水, %	0.5
稳定剂 (NaH ₂ PO ₄), %	2.0

(2) 分析测试方法 经常采用的分析方法为银盐法, 主要是用过量的硝酸银氨水溶液将氰胺以氰化二银沉淀, 该沉淀为嫩黄色, 不溶于氨及水; 然后用酸溶解再以硫代氰酸钾标准溶液滴定。

2.5. 毒性

氰胺生产过程对人体健康并无任何严重危害, 但最终产品无论为 50% 氰胺溶液或结晶氰胺对人都有一定毒性, 尤其是对粘膜如眼睛等部位会产生强烈刺激, 因此严禁接触或摄入, 同时应采取措施防止粉尘及喷雾吸入。氰胺结晶有潮解现象, 它和苛性碱一样将腐蚀人身皮肤, 氰胺溶液对皮肤会产生湿疹皮炎, 这可能是过敏引起的。一般在皮肤接触氰胺 4~5 天后会出现上述症状, 反应不严重但十分刺痛。

对鼠类和家兔进行试验的结果为:

(1) Aero Cyanamide-100 氰胺结晶的毒性一次经口 LD₅₀ 值 250 mg/kg, 一次皮肤敷贴 LD₅₀ 值 590 (420~820) mg/kg。因此氰胺结晶无论从经口或皮肤敷贴方面都只是中等毒性。水剂糊膏对家兔皮肤有腐蚀, 少量干粉对家兔眼结膜囊有强烈刺激。

(2) Aero Cyanamide-50 氰胺 50%溶液的毒性在经口方面看来只是轻微毒性,而在皮肤敷贴方面为中等毒性。它对家兔皮肤及眼睛的刺激比氰胺结晶稍轻微些。

2.6. 贮存、运输和安全

氰胺化学性质活泼,不稳定。因此在贮存方面一直存在着一定问题,甚至影响它在工业上的应用。虽然采用添加酸性稳定剂(如 NaH_2PO_4 等),依然需要采取一些必要的措施以确保安全贮存。

对 50%的氰胺溶液,如美国 American Cyanamid 公司的 Aero Cyanamide-50,经添加稳定剂 NaH_2PO_4 , pH 值为 4.5~5.0;在 10℃以下存放,氰胺含量每月下降小于 1%。氰胺溶液会二聚成双氰胺和水解成尿素并放出热量,存放期间溶液碱度将逐步上涨又使二聚反应加速。因此氰胺在需较长期存放时,必须存于有冷藏或空调装置的仓库内,定期检测其 pH 值并加以调整。添加有稳定剂的氰胺在常温下可存放数周。存放在 30℃,而又无添加 pH 稳定剂,将发生较多氰胺二聚化,而最终导致剧烈的放热聚合反应。由图 3 可知溶液 pH 值对氰胺分解的影响。

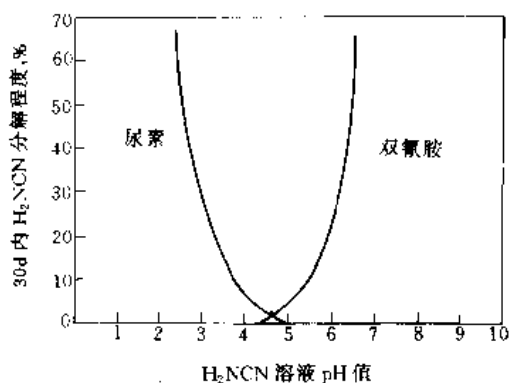


图3 在40℃时由25%氰胺水溶液生成的双氰胺及尿素数量

对于氰胺结晶,在 25℃以下是比较稳定的,在温度较高时尤其是在其熔点以上时,很快分解成双氰胺和尿素,见表 2。这个分解反应是放热反应。熔融的氰胺将剧烈地分解,尤其是在 50℃以上时。水分、酸、碱都会加速氰胺的分解。

结晶氰胺应以密封容器包装,保持干燥和阴凉(25℃或更低),任何情况下温度不得超过 45℃。在温度保持在 10℃时,结晶氰胺贮存保存期约为一年。其包装方式为密封聚乙烯袋,外加铁皮桶。

对氰胺溶液,可用 202 及 304 不锈钢、玻璃、聚乙烯、聚酯材料等贮存。

表 2 氰胺的分解量^①

温度,℃	在存放一个月之后的分解量,%
20	0.3
30	0.5
40	5.6
45 ^②	100

① 含水 0.5%。

② 熔融状。

2.7. 用途

1960 年前大部分氰胺用于生产双氰胺再加工为三聚氰胺。现在三聚氰胺已全部改用尿素为原料,目前氰胺主要用于树脂加工、医药及农药中间体的制备。

(1) 1:1(摩尔比)氰胺甲醛树脂,白色结晶,用于配制模塑粉。织物整理,印染鞣革辅助材料,处理变压器用耐热绝缘纸等。

(2) 氰氯化铅 PbCN_2 可用于防锈颜料及制镜。最近又用于合成抗溃疡药物 Tagamet SKF。

(3) 氰氨一钠 $\text{NaHNCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 氰氨二钠 Na_2NCN 用于合成药物及农药,啤酒花园用以脱芽、除莠、落叶以及葡萄的催芽促花等用。氰胺制品的优点是降解迅速不会引起残留问题。

(4) 氰胺广泛用于纺织工业原料及织物处置,以增强其抗火、抗皱、防缩性能,如氰胺-五氯化磷合剂先经氨处理再经热固,使织物抗火性能增强。氰胺和磷酸用于织物抗皱处理。还用于羊毛抗缩及配制漂白剂。

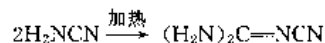
(5) 经氰胺改性的淀粉制品用于纸张上浆及印刷用。

(6) 氰胺用于固化环氧树脂。

3. 双氰胺

双氰胺(dicyan diamide) [461-58-5], 结构式 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NCN}$, 分子式 $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$, 分子量 84.08。

1851 年首次以蒸发氰胺水溶液,氰胺二聚化而得双氰胺。



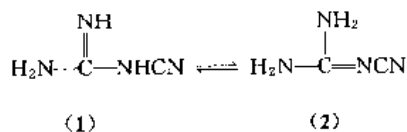
双氰胺又名氰基胍(cyanoguanidine),在 CA 中采用氰基胍的名词,长久以来,人们为方便常用“dicy”简称。双氰胺在工业上曾起过重要作用,主要原因是在由氰氯化钙开始制备各种胍盐和三聚氰胺的过程中,双氰胺是不可缺少的中间体。在二次大战期间,双氰胺主要用于制备硝酸胍[506 93 4]。1960 年前大部分双氰胺用于制造三聚氰胺,目前三聚氰胺已由尿素生产。双氰胺现主要用于医药、农药及树脂工业方面。

3.1. 物理性质

双氰胺为无色、无味、无挥发性、不吸潮的单斜棱柱

形结晶。它是两性化合物,不溶于非极性溶剂,如苯、煤油及乙醚等,而在极性溶剂如水、液氨及乙醇等中很易溶解。

双胍胺有两种互变异构体。



拉曼光谱检测认为系(1)形态(胍基胍态);而在结晶双胍胺中以 X 射线检测,明显地存在着(2)形态。一般通常用(2)的结构式。双胍胺的主要物理性质及在一些溶剂中的溶解度分别列于表 3、表 4。

表 3 双胍胺主要物理性质

性 质	数 据
熔点,℃	210~212
沸点	分解
密度(14℃),g/cm ³	1.404
离解常数(25℃)	
K_A	6×10^{-15}
K_B	3×10^{-15}
生成热(25℃),kJ/mol	24.9
燃烧热(25℃),kJ/mol	-1387.0
溶解热(15℃),kJ/mol	-24.1
比热容(298K),J/(g·K)	1.41
摩尔热容,J/(mol·K)	
14.40K	2.26
54.82K	30.0
100.62K	52.3
200.49K	87.0
246.37K	102.1
294.63K	117.8

双胍胺于温度 $t(^\circ\text{C})$ 下在水中的溶解度 $S(\text{g}/100\text{g}$ 水)可用下式算得近似值。

$$\lg S = 0.16 + 0.0186t$$

3.2 化学性质

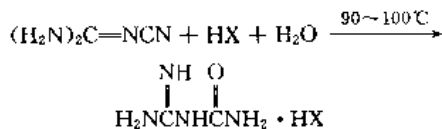
双胍胺和胍胺在化学性质上比较相似。它拥有 C-N、C=N 及 C≡N 基团,因此它能和多种化合物起各种反应。它很容易成环,但它的胍基团不太活泼。

3.2.1 水解反应

在高温下,双胍胺和当量的无机酚很容易反应,生成脒基脒盐。这个反应可用以作双胍胺的定量分析测定。

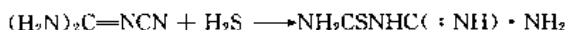
表 4 双胍胺溶解度

溶剂名称	$t, ^\circ\text{C}$	溶解度, g/100g 溶剂
丙酮	31	1.73
	50	2.20
氮	-33.3	71.9
	8.5	105.0
丁基溶剂	34	<0.7
	134	6.0
乙醚	0	0.0006
	25	0.0015
二甲基甲酰胺	28	35.1
	98	63.1
乙基溶剂	34	<3.0
	110	6.5
乙二醇	30	8.0
	63	16.0
甲醇	1	3.46
	50	9.45
甲基溶剂	33	13.0
	50	17.0
三乙醇胺	85	3.5
	105	13.2
水	25	4.13
	49.8	11.80
	100	96.8

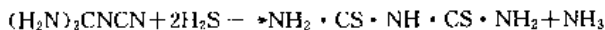


式中 X 为卤素。

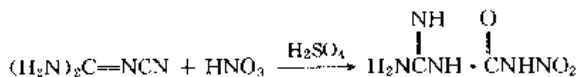
在常压、中温及有氨水的条件下,双胍胺和硫化氢反应生成脒基硫脒。



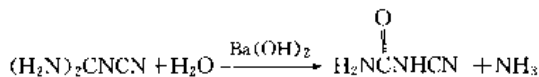
如在加压下则可反应生成二硫代缩二脒。



双胍胺和硝酸反应生成硝基脒。

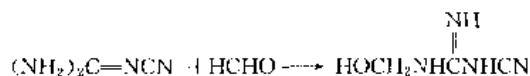


双胍胺的亚氨基和氢氧化钡水解生成胍基脒 [2208-89-1]。



3.2.2. 和甲醛反应

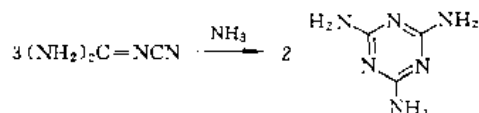
双胍胺和甲醛反应生成羟甲基双胍胺而后生成树脂状物质^[15]。



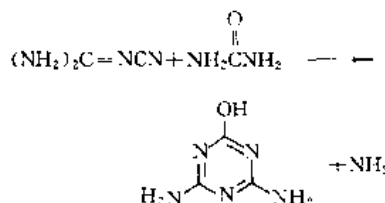
改变反应条件可得水溶性或无定形不溶物质。

3.2.3. 生成杂环化合物

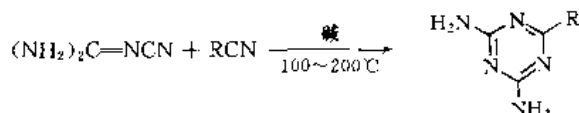
双胍胺在压力下加热生成杂环化合物—聚胍胺。以前三聚胍胺就是以此反应生产的。工业上都加入液氨和双胍胺一并加热，主要是为了抑制反应过程中的副反应——脱氮反应。脱氮反应所产生的脱氮产物有蜜勒胺 $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_{10}$ (melem) [1502-47-2]、蜜弄 (melon) [32518-77-7]等。



双胍胺和尿素反应生成羟基三聚胍胺 $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$ [645-92-1]。

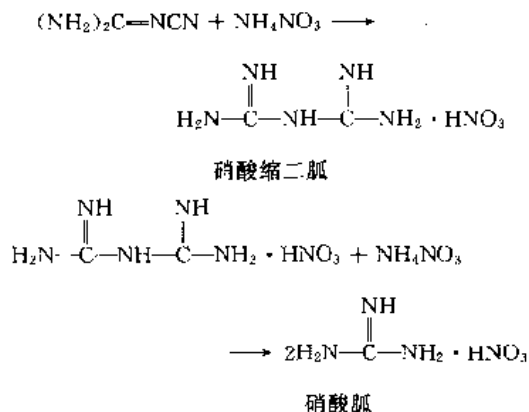


双胍胺和烷基或芳基腈在少量碱存在的条件下，加热后反应得胍胺。



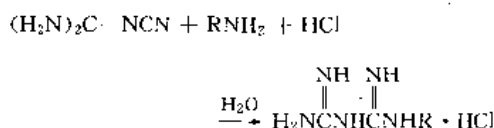
3.2.4. 和铵盐和胺反应

双胍胺和铵盐反应生成胍盐^[16]。



工业生产硝酸胍就是采用此法。

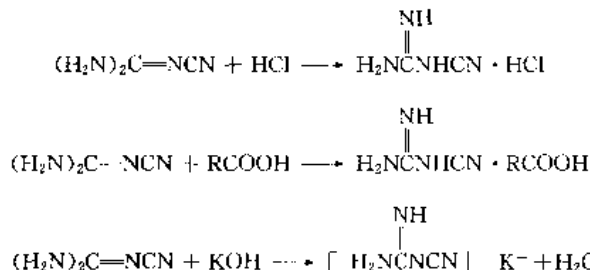
双胍胺和芳基胺在水溶液中加热，并有当量的无机酸存在，生成芳基缩二胍盐。



式中 R 为芳基。

3.2.5. 和无机酸、有机酸及碱反应

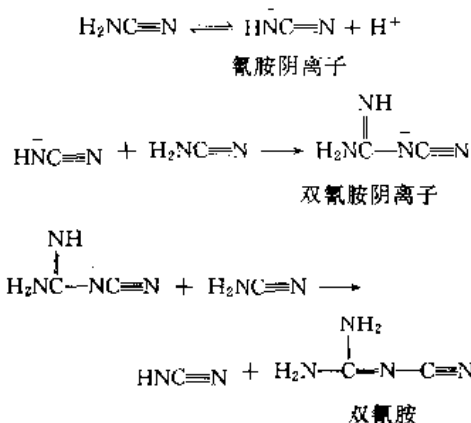
双胍胺具有两性性质，和酸、碱都能生成盐，这类盐在浓溶液中可存在，在稀溶液中则极易水解。



3.3. 生产方法

双胍胺是由胍胺在碱性溶液中直接二聚化而得。胍胺水溶液在 pH 值及温度适宜的情况下很容易二聚化而生成双胍胺。

胍胺在水溶液中离解得胍胺阴离子，胍胺阴离子和另一未离解的胍胺分子反应生成双胍胺阴离子，而这阴离子又和胍胺反应生成新的胍胺阴离子和双胍胺。反应就如此继续进行。



在工业生产中，一般都是以胍氯化钙浆液用 CO_2 酸化，在不生产商品胍胺的情况下，则直接以经过滤的滤液——25% 胍胺水溶液加热至 80°C 并将 pH 值调整至 9。在此条件下 2h 后反应几乎全部完成。反应液先经过滤后在真空结晶器内冷却结晶。双胍胺结晶经离心分离再用滚筒干燥器干燥而得成品双胍胺结晶。

在反应过程中 pH 值须加控制，pH 过高将加速双胍

胺的水解反应而损失；pH 值过低，二聚化反应将大为减慢，甚至停止。双胍胺的生成、分解和 pH 值的关系见图 4。

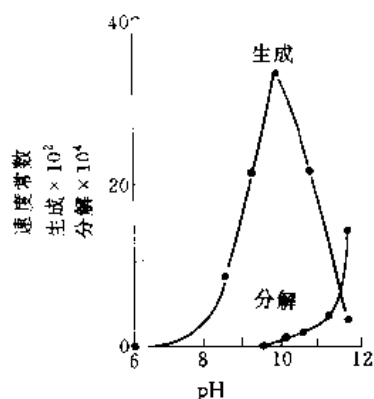


图 4 pH 值对双胍胺生成及分解速度的影响

离心分离后的母液部分进行循环，供胍氨化钙酸化时配料用，部分母液排放以免因长期循环而引起其中硫脲积累，致使产品不合格。

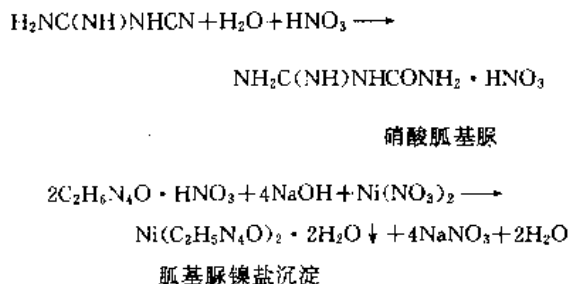
3.4. 产品规格及分析测试方法

北美和西欧的商品双胍胺分析结果见表 5。

表 5 北美和西欧的商品双胍胺规格

规 格	数 据
外观	白色结晶
总含氮量, % (重量)	>99.0
三聚胍胺, %	0.1~0.7
水分, %	0.1~1.0
熔点, °C	>206
硫脲, mg/kg	200
重金属, mg/kg	10

在工业生产中一般都用总含氮量分析及熔点测定以确认成品的纯度。也有用镍盐法——先将双胍胺水解为胍基脲盐，再由此镍盐求得。其反应式如下：



还有其它方法如紫外线光谱分析法、苦味酸银法、氧化四丁胺、滴定法等都是在特定情况下使用。

3.5. 毒 性

双胍胺基本上无毒，但在接触后个别人可能会产生皮炎。曾对雄性幼年白鼠进行试验，双胍胺一次经口 LD₅₀ 值高于 10.0 g/kg，因此可认为无毒性。用水剂糊膏在白鼠腹部皮肤作 24h 加火接触试验，未见有神经系统中毒或皮肤刺激现象。在 200 个人体部位进行干粉敷贴试验，没有见到致敏现象或原发性刺激作用。

3.6. 贮存、运输和安全

干燥双胍胺结晶在常温下是稳定的，湿度超过 130°C 开始缓慢分解。在熔点以上时，分解逐步加剧，放出氨气并生成三聚胍胺、蜜白胺 (melam) C₆H₉N₁₁ [3576-88-3] 及其他三嗪。

双胍胺水溶液在 80°C 还是稳定的，80°C 以上时会产生 NH₃。双胍胺不吸水，不会引起燃烧或腐蚀。

曝光时间较久后，双胍胺会逐渐由无色转成淡红色，但其化学性质无变化。

北美产工业用双胍胺用高层袋包装，每包净重 45kg。

双胍胺应贮存于通风、干燥、阴凉的仓库内。

3.7. 用 途

双胍胺的用途主要有下面几方面：

① 和甲醛生成各种不同性能的树脂，广泛用于纺织、制革、建材等方面。

② 作为一系列化工产品的中间体。

③ 其他特殊需要。

(1) 双胍胺树脂 主要是双胍胺甲醛树脂，按各种不同用途通过改变反应过程的条件得到多种具备不同性能的树脂。这些树脂可以是水溶性的，用于纸张、织物、皮革制品及木材的浸渍。它可使纸张水渍强度增强，抗折；使织物能采用直接染料印染，这比用还原染料便宜，而且还增加其耐洗性和耐晒性能，除改善浸渍物的性能外，双胍胺本身还能消除经树脂处理后织物的异味。

在一定条件下，双胍胺和甲醛添加酪蛋白或其他蛋白、尿素、三聚胍胺或芳基胺可配制一系列树脂，自白色粉末、乳色浆料或透明玻璃状制品。

(2) 多种化工产品的中间体 双胍胺广泛用于制备各种含氮化工产品，如胍胺、缩二胍盐、胍盐、巴比妥酸盐等。

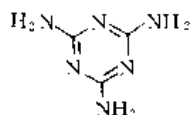
(3) 其他特种用途 双胍胺有降稠的性能，它能降低一些胶体溶液的粘度。因此它被广泛用于各种需要调控粘度之处，如粘胶及粘合剂制造、钻机泥浆配料、织物纸张上浆等方面；尤其如蛋白胶等粘度下降可直接延长其使用期。

双胍胺和磷酸配合可用作纤维质材料(如木材、织物

等)的阻燃剂。双胍胺在常温下是较稳定的,它可用于涂料配制中作为阻燃剂;当遭遇火焰时,此涂料会发泡膨胀,形成一泡沫层以保获基材不致着火。

4. 三聚胍胺

三聚胍胺(melamine) [108-78-1], 别名 2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪(2,4,6-triamino-1,3,5-triazine), 分子式 $C_3N_6H_6$, 分子量为 126.13, 结构式如下:



1834 年 J. Liebig 首次将硫氰酸钾和氯化铵热融而得三聚胍胺。当时对它的特性还没有较深的认识,因此在工业上没有什么用途。直到本世纪初开始发现三聚胍胺-甲醛树脂有不少优异特性,如耐热、耐磨以及抗水等,这才引起人们的注意。于 1930 年左右三聚胍胺开始投入工业规模生产,往后三聚胍胺的许多特性,尤其是它和甲醛、醇类的反应物等被充分研究认识后,三聚胍胺才被工业界重视。生产规模日益扩大,至今只 60 多年的时间内各种制造工艺方法陆续开发成功,形成了今日空前的生产规模,成为胍胺家族中产量最大、技术发展最快的一员。它在工业和生活中的应用也日益增多,新的用途不断得到开发。

4.1. 物理性质

三聚胍胺成品为白色粉末状结晶,结晶为单斜晶体。它的特点是在大多数有机溶剂中溶解度很低。其物理性质见表 6。

表 6 三聚胍胺主要物理性质

性 质	数 据
熔点, °C	350 (升华)
密度, g/cm ³	1.573
离解常数 (25°C)	
K_{b1}	1.1×10^{-9}
K_{b2}	1.0×10^{-14}
生成热 (25°C), kJ/mol	-71.72
燃烧热 (25°C), kJ/mol	-1967
升华热 (25°C), kJ/mol	-121
摩尔热容 (25°C), J/(mol·K)	155
比热容, J/(kg·K)	
273~353K	1470
300~450K	1630
300~550K	1720

续表

性 质	数 据
摩尔熵 (25°C), J/(mol·K)	149
生成熵 (25°C), J/(mol·K)	-855
生成自由能 (25°C), kJ/(mol·K)	177
溶解度 (30°C), g/100ml 溶剂	
乙醇	0.05
丙酮	0.03
二甲基甲酰胺 (DMF)	0.01
乙基溶剂	1.12
水	0.5

三聚胍胺蒸气分压和温度的关系可以下式计算^[17]:

$$\lg p = 9.7334 - \frac{6484.9}{T}$$

适用温度范围 417~615K; 蒸气分压以 10^5 Pa 表示。

三聚胍胺在水中的溶解度可用下式计算^[18]:

$$\lg S = 5.101 - \frac{1.642}{T}$$

适用温度范围 200~100°C; 溶解度以 g/100g H₂O 表示。

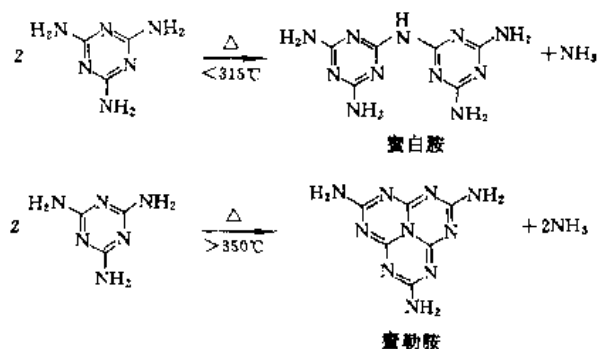
4.2. 化学性质^[19]

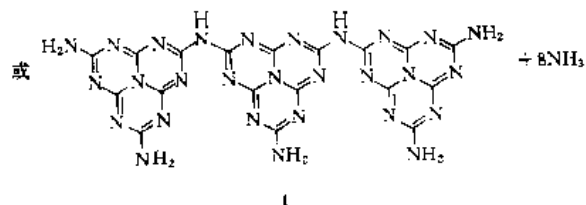
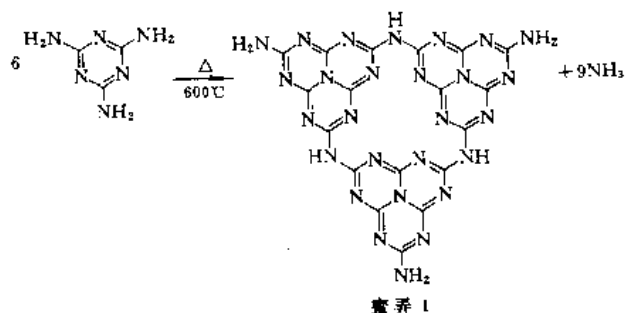
三聚胍胺有一个对称的结构,外加它在许多溶剂中溶解度很低,所以在化学性质方面没有胍胺、双胍胺等那样活泼。

三聚胍胺在结构式上可知由一个对称三嗪环和三个-NH₂氨基团组成。s-三嗪环是很稳定的,除非在很激烈的条件下(如加热至 600°C 以上或和碱金属盐类共熔),一般不易裂解,较多的化学反应是发生在氨基团上。

4.2.1. 热解反应

将三聚胍胺加热至 300°C 以上,而氨分压又比较低时,它会放出氨气而生成一系列脱氨产物,主要为蜜白胺 $C_6H_9N_{11}$ [3576-88-3]; 蜜勒胺 $C_6H_6N_8$ [1502-47-2] 及蜜弄 ($C_6H_3N_9$)₃ [32518-77-7]。



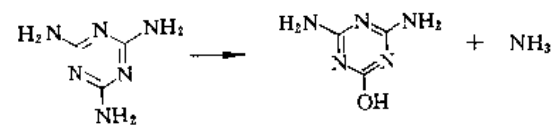


很明显蜜白胺、蜜勒胺、蜜弄是三聚氰胺不同脱氮程度的各个产物。它们之间是可相互转化的。在高压和高温下，加入氮它们都可以复原为三聚氰胺。进一步加温至 600℃ 以上时，三聚氰胺的核环将部分裂解而得氰胺等产物。虽曾进行了不少的研究工作，但生成脱氮产物的反应机理到目前尚未完全搞清。如蜜弄是极为稳定的物质，甚至可加热至赤热，但蜜弄的结构式尚未确定，最近的研究结果认为它很可能是上式中 I 和 II 的混合物。

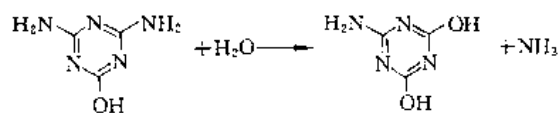
三聚氰胺在高温下产生的脱氮反应，在以尿素生产三聚氰胺的过程中有很重要的影响。

4.2.2. 水解反应

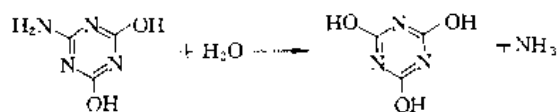
位于三聚氰胺三嗪环上的氨基团和无机酸及碱发生水解反应。水解反应是逐步进行的，最终所有三个氨基团全部水解而得三聚氰酸 $C_3H_3N_3O_3$ [108-80-5]。



三聚氰酸二酰胺



三聚氰酸一酰胺



三聚氰酸

水解反应的进程取决于温度、pH 值及浓度等条件。理论上三聚氰胺在水溶液中就有水解反应发生，只是条件不同，进行的程度不同。尤其是在有氨（即使是少量）的情况下，水解反应将受到抑制。水解反应在三聚氰胺工业生产过程中有重要关系，主要是在三聚氰胺中即使有少量水解产物，尤其是三聚氰酸及三聚氰酸一酰胺都会显著地加速甲醛和三聚氰胺的缩合反应。在三聚氰胺生产中精制工作的主要目的就是清除其中的水解产物。

4.2.3. 和甲醛反应

三聚氰胺和甲醛反应生成一系列树脂状产物，这是三聚氰胺在工业应用中最重要用途。



事实上三聚氰胺分子中的 6 个氢原子都可分别逐个被羟甲基所取代，这反应可在酸性或碱性介质中进行，生成的不同程度的羟甲基三聚氰胺互相聚合而成链状最后成三维体状聚合物——三聚氰胺-甲醛树脂。

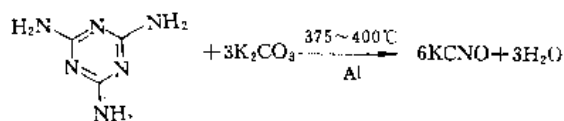
三聚氰胺-甲醛缩聚物有很多优异的特性，如耐热、耐磨、抗水等，因此被广泛应用于人造板工业作粘合剂、装饰板表面浸渍剂，以及和醇类如甲醇、丁醇等反应而醚化，用于涂料工业等。

4.2.4. 生成盐类

三聚氰胺是一弱碱，和许多有机酸及无机酸都能生成盐类，如与磷酸、硝酸、硫酸等生成磷酸三聚氰胺 $C_3N_3(NH_2)_3 \cdot H_3PO_4$ 、硝酸三聚氰胺 $C_3N_3(NH_2)_3 \cdot HNO_3$ 、硫酸三聚氰胺 $C_3N_3(NH_2)_3 \cdot H_2SO_4$ 等。这些盐在水中的溶解度都较低。在和有机酸也同样生成各对应盐类如醋酸盐 $C_3N_3(NH_2)_3 \cdot CH_3COOH$ 、草酸盐 $C_3N_3(NH_2)_3 \cdot C_2H_2O_4$ 、苦味酸盐 $C_3N_3(NH_2)_3 \cdot (NO_2)_3C_6H_2OH$ 等。它们在水中的溶解度也是很低，其中如三聚氰酸盐、苦味酸盐其溶解度极低，被广泛用于定量分析中。

4.2.5. 其他反应

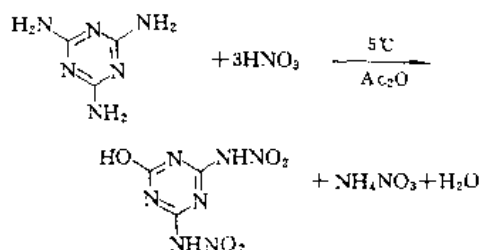
(1) 三嗪环裂解反应 三聚氰胺中的三嗪环是很不易裂解的，在上述的热解反应中可看到三嗪环未发生裂解。但在十分激烈的条件下，三嗪环还是会裂解成氰酸盐。



三聚氰胺和硫氰酸铵 NH_4SCN 加热至 250~350℃ 生成硫氰酸胍。



(2) 硝化反应 三聚氰胺和发烟硝酸及醋酸酐反应生成二硝基三聚氰酸二酰胺。



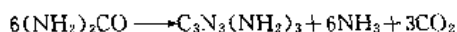
4.3. 生产方法^[26]

自 1930 年以来,三聚氰胺生产工艺的发展经历了两个阶段,第一阶段是从 30 年代开始到 60 年代,这时主要是以双氰胺为原料即常称为双氰胺法。60 年代以后,以尿素为原料的尿素法获得成功,并迅速取代双氰胺法,成为当今世界范围内唯一的三聚氰胺工业规模生产方法。目前即使以前用双氰胺法生产三聚氰胺的工厂都已停产,或改由尿素法生产,至于新建的三聚氰胺生产厂则全部采用尿素法。

双氰胺法是将双氰胺和液氨在高压下加热而转化为三聚氰胺,然后进行结晶得成品。作为原料的双氰胺是先由碳化钙(俗称电石)氮化得氰氨化钙,再由氰氨化钙碳化得氰胺。氰胺经二聚化得双氰胺。生产环节复杂而制备碳化钙和氰氨化钙又需要较多电能。所以双氰胺法的主要问题是原料价格过高,生产不易连续化,也很难大型化,相同规模的建设投资和生产成本也高于尿素法。这些原因使它无法和尿素法相抗衡而很快被淘汰。

尿素法的兴起,主要有赖于尿素工业的发展,大型尿素生产装置成批建成,尿素价格日趋便宜,外加尿素法生产三聚氰胺的工艺技术日益完善,尤其是在生产过程中排出的尾气(NH_3 和 CO_2) 得到利用重新转化为尿素,这些都为尿素法生产三聚氰胺提供了有利条件。

尿素法生产三聚氰胺的基本原理是将熔融尿素在 390~400℃ 高温下合成三聚氰胺。



这个反应综合来看是吸热反应,共需 649 kJ/mol 三聚氰胺(自 135℃ 熔融尿素开始计)。

从总的反应式可知,6 个分子的尿素只有一半转化为三聚氰胺,而另一半则分解为氨和二氧化碳,成为生产过程中排出的尾气。因此如何回收利用这部分尾气是尿素法中的关键。直到 1980 年将尾气加工成氨基甲酸胺溶液并重行合成为尿素的流程在工业规模装置中获得成功,使尿素法装置得以独立存在,无需依赖于其他氨加工

装置,生产成本也大幅度下降。

尿素法经过 40 多年的发展,虽然开发了各种工艺流程,但总的说来可划分为两类:

① 高压法——其特点为液相反应,无催化剂,反应压力 $\geq 8\text{MPa}$,温度为 370~380℃。

② 低压法——其特点是气相催化反应,反应压力 $< 1\text{MPa}$ 。

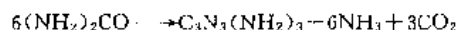
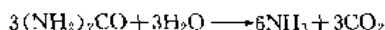
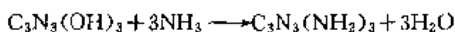
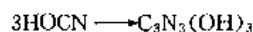
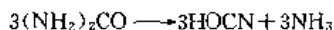
但无论高压法或低压法,整个流程都由三聚氰胺合成、三聚氰胺回收及精制、尾气处理三部分组成。

4.3.1. 高压法

在高压下进行合成反应使由反应而得的尾气压力也增高,这对将尾气送往尿素生产装置重行合成尿素较为有利。在高压下,又在液相中反应,因此反应器及其他设施都可相应缩小,但高温高压也带来了强烈腐蚀问题。以致所用的材料都必须能耐强烈腐蚀的特种材料如高镍合金或钛。这使建设投资和维修费用都将增加。

各种高压法流程通常原料尿素为熔融状,在高压下和氨一并注入反应器,器内装有一定容量的液态三聚氰胺-尿素混合物。尿素在反应器内滞留一定时间,使反应得以完成。反应器内设有加热装置以融盐加热(大多数为硝盐混合物),随后为尾气分离及三聚氰胺回收精制设施。分离所得尾气一般直接送往尿素生产装置。三聚氰胺回收精制一般为淬冷、热滤及结晶。

高压下由尿素转化为三聚氰胺的反应机理虽还不完全清楚,但基本可认为系经由中间体氰酸、三聚氰酸在高压下和氨反应转化成三聚氰胺。



由上列反应式可知只有一半的尿素转化为三聚氰胺,而另一半尿素则是由于三聚氰酸转化为三聚氰胺时产生水,而被水解成二氧化碳和氨。因此在工业生产中严格控制以各种形式进入反应器的水分以减少尿素的损失,同时尽可能提高氨的分压以抑制脱氨产物的生成。

(1) 蒙特爱迪生法(Montedison 法或 Ausind 法)

此法是尿素法中开发较早的一个高压法,它在压力 7.0MPa、温度 370℃ 下工作,工艺流程见图 5。反应温度由一熔盐加热装置来维持。通过设在器内若干枪刺式直立同心套管加热反应器内的反应混合物。原料尿素以熔融态温度 150℃ 和经预热的氨气一并注入反应器。在反应器内滞留约 30min。反应混合物自反应器至淬冷器,压力减为 2.5MPa,在此以二氧化碳-氨水溶液喷淋,温度骤降至 160℃,三聚氰胺由液相转为固相,形成三聚氰胺

晶浆液存于淬冷器底部。晶浆液在淬冷器停留一段时间,以便将未转化的尿素以及一些副反应产物如缩二脲、三脲水解为二氧化碳及氨。另外如一些脱氨产物(蜜白胺、蜜勒胺)也部分转化为三聚氰胺。含有饱和水蒸气的 CO_2 、 NH_3 混合尾气自淬冷器顶送至尿素生产装置,回收成氨基甲酸铵溶液,重行加工为尿素。

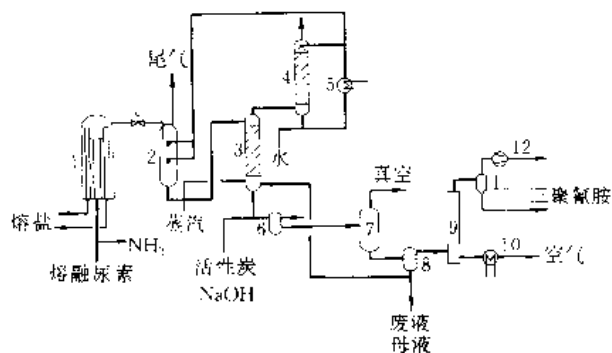


图5 蒙特爱迪生法工艺流程图

- 1—反应器; 2—淬冷器; 3—汽提塔; 4—吸收塔; 5—热交换器;
6, 8, 10—过滤器; 7—结晶器; 9—气流干燥器;
11—旋风分离器; 12—鼓风机

晶浆液经汽提塔清除其中的氨及二氧化碳后去精制单元。汽提塔顶部排出的气体(主要是二氧化碳、氨气及水蒸气),进入吸收塔,以水喷淋吸收,吸收液再送回至淬冷器供冷却用。

汽提塔后的晶浆液,经结晶母液稀释而使其中的三聚氰胺晶体溶解;随后加入少量氢氧化钠溶液及活性炭。加入氢氧化钠是为使溶液pH值提高,防止在汽提过程

中产生的水解产物(三聚氰酸二酰胺,三聚氰酸一酰胺等)析出。加入活性炭是为吸附清除溶液中的其他有色有机杂质。晶体完全溶解后三聚氰胺溶液经过滤器,以滤除吸附有杂质的活性炭。过滤后的清淨溶液进入真空结晶器,在真空下绝热蒸发而结晶。三聚氰胺结晶经过滤器和母液分离,然后再经热空气干燥而得成品。结晶母液部分送至汽提塔底循环使用,部分排放以免水解产物在系统内积累而使成品不合格。

蒙特爱迪生法是一个比较有代表性的高压法流程,对后来的一些高压法流程有一定影响。但也存在一些难以解决的问题,如以排放母液来解决流程中水解产物的积累问题,不但造成一定经济损失,也常为有关环保部门所禁止。

(2) H产法(Nissan Process) 日产法系由日本日产化学株式会社所开发。它是在温度 400°C 、 10MPa 压力下工作的高压法流程,见图6。

原料为熔融尿素,先加压至 10MPa 进入尾气洗涤塔,尿素在塔内洗涤来自反应器的尾气,将其中的三聚氰胺和未转化的尿素清除。尾气同时将原料尿素中可能存在的少量水分脱除并预热尿素。尾气洗涤塔位于反应器上方,尿素依靠位差进入反应器。

在反应器底部加入尿素和氨气,器内有熔盐加热装置,以供应反应所需的热量,反应混合物自反应器进入高压液位槽,气液两相在此分离。由氨气和二氧化碳组成的尾气自液位槽去尾气洗涤塔,经该塔后送去尿素生产装置。由于尾气压力高(约 10MPa)且为干气,所以可以直接进尿素装置的高压回路。这是日产法的独特之处。液相是熔融三聚氰胺,在缓冲槽内和经预热后的氨混合,并在槽内滞留一定时间使脱氨产物充分再转化为三聚氰胺。

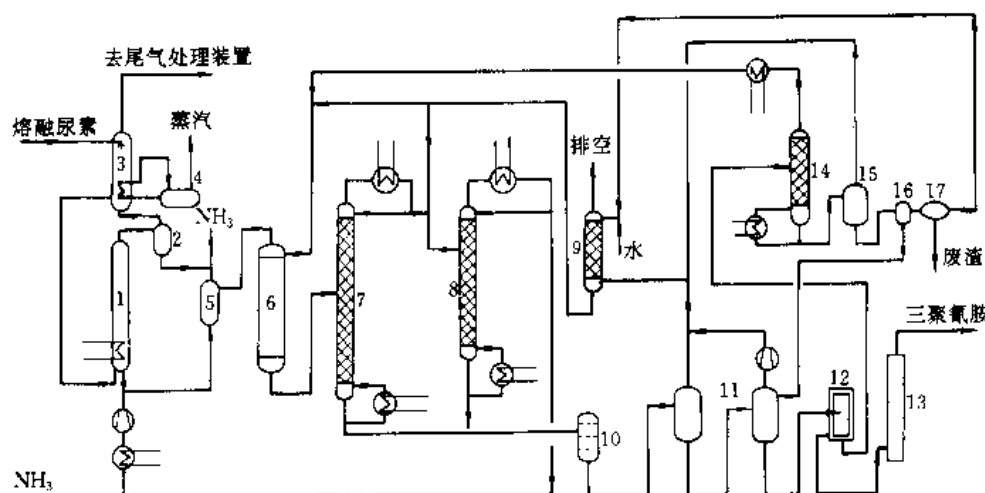


图6 日产法工艺流程

- 1—反应器; 2—液位槽; 3—尾气洗涤塔; 4—汽包; 5—缓冲槽; 6—淬冷器; 7—氨提出塔; 8—氨精馏塔; 9—氨吸收塔;
10—过滤器; 11—结晶器; 12—离心机; 13—气流干燥器; 14—氨回收塔; 15—结晶器; 16—分离器; 17—沉降槽

经缓冲槽熟化后的熔融三聚氰胺进入淬冷器,在压力下以氨水进行淬冷并将三聚氰胺溶解,形成 25% 三聚氰胺溶液(180℃),溶液在器内滞留一定时间,使所有其他杂质都在此分解。

溶液中的氨经氨提出塔和氨精馏塔加以回收,并循环使用于系统内。加入活性炭后,溶液经过滤器,滤液去结晶器所得的三聚氰胺结晶在离心机内分离。结晶经热气流干燥,筛分,破碎而进行包装。

母液首先经氨回收塔回收其中的氨加以循环使用,同时溶液中的水解产物在此析出。在进入结晶器之前将氨回收塔底部所得的浆液碱化,然后于结晶器内进行真空结晶,母液中的三聚氰胺进一步析出。经分离器分离后得到的晶浆回送入结晶器,将其余母液的 pH 值下降,从而使水解产物沉析,经沉降槽分离,将它排弃。清净的母液回氨吸收塔用来吸收各结晶器排出的氨气成氨水,循环用于淬冷器。

日产法经历了约 10 多年的开发,其最主要特点在流程上是输出高压干尾气,以与尿素生产装置相配合,在设备上高压高温设备较多,大多数压力设备为衬钛结构,所以建设投资较高。

(3) 三聚氰胺化学公司法 (melamine chemicals process) (简称 MC 法) MC 法是 80 年代才开发的一个高压法流程。它采用一段液相转化流程,以熔融尿素为原料。它在三聚氰胺合成部分的流程和日产法很相似,见图 7。

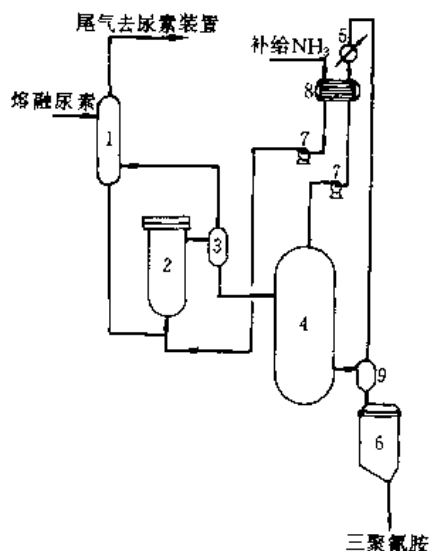


图 7 MC 法工艺流程图

- 1—尾气洗涤塔; 2—反应器; 3—高压分压器; 4—冷却器;
5—氨冷凝器; 6—多级减压贮仓; 7—泵; 8—液氨贮罐;
9—旋风分离器

尿素以熔融状态高压注入尾气洗涤塔以清除尾气中

的三聚氰胺(粉尘及饱和蒸汽),同时也加热尿素并使尿素中可能含有的少量水分脱除。尿素自尾气洗涤塔借重力进入反应器,器内设有融盐加热装置,器底同时注入已经预热的氨气。反应器内装有一定液面的尿素-三聚氰胺液态混合物。反应器在温度 370~425℃、11~15MPa 压力下工作。在液相中尿素转化为三聚氰胺和二氧化碳及氨气。反应后的物料进入高压分离器,在此气液分离,尾气为二氧化碳及氨气(含饱和三聚氰胺蒸气),液相为液体三聚氰胺。尾气洗涤塔、反应器及分离器几乎在同一压力、温度下工作。尾气自分离器经尾气洗涤塔直接去尿素装置加工成尿素。液体三聚氰胺自分离器减压进入冷却器,以液氨进行冷却和固化。冷却器在压力下工作,在器内液氨蒸发成气氨而三聚氰胺固化成固体粉尘。冷却器产生的气氨经氨冷凝器成液氨循环使用。冷却器的工作压力和温度应加以控制以尽可能减少脱氨产物的产生。三聚氰胺经多级减压贮仓,然后根据成品质量要求或直接包装或经结晶精制后再行包装。一般未经结晶精制者纯度为 94~96%,经精制后为 98~99%。

MC 法的最显著的特点是流程简短(尤其是在对质量要求不很高的情况下),同时向尿素生产装置输送高压不含水的尾气。但在产品质量方面存在比较大的问题,不能达到制备树脂用的要求。在工程设计方面也存在不少问题,装置开工率等方面还有待提高。总之,还不够成熟完善。

各种不同的高压法,综合地有下列相同之点:

- ① 反应压力较高,一般在 8.0 MPa 以上。
- ② 反应过程中没有催化剂。
- ③ 以氨(氨水或液氨)清除脱氨产物。

通过一系列高压法装置的建设投产也发现其中存在一些问题。

① 建设投资较高,主要是由于反应条件较严峻,高温、高压、强腐蚀对设备材料的要求高,价格昂贵。

② 设备维修费用高,技术要求也高。

这些问题使高压法在和其他方法竞争中受到一定的影响,这也是在最近 10 多年来,新建项目中采用高压法者比较少的原因。

4.3.2. 低压法

典型的低压法流程是采用载有催化剂的流化床,压力为自常压至 1.0MPa,温度 390~410℃。流化床用的流化气为氨气或由反应所得的尾气——氨和二氧化碳混合气。所用的催化剂为氧化铝或氧化硅-氧化铝类材料。通常原料尿素以熔融状喷入反应器,在高温下催化裂解为三聚氰胺和尾气。三聚氰胺和尾气以及流化气一起呈气态离开反应器。通过以水淬冷或以冷尾气冷却,使三聚氰胺固化而自气体中分离。

由尿素热解得三聚氰胺的整个反应机理还未彻底搞

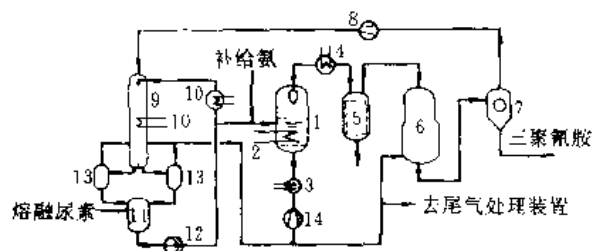


图 9 BASF 法工艺流程

- 1- 反应器;2- 加热盘管;3- 流化气预热器;4- 冷却器;
5- 过滤器;6- 结晶器;7- 分离器;8- 鼓风机;
9- 尿素洗涤塔;10- 热交换器;11- 尿素贮槽;
12- 泵;13- 液滴分离器;14- 压缩机

反应器后先经冷却器,温度下降使仅只脱氨产物如蜜勒胺等凝析为固体白色粉末,在后面的过滤器中和催化剂细粒一并滤除。经过滤后的气体进入结晶器和140℃的循环尾气逆流相遇。结晶器内温度为190~200℃,绝大部分(98%以上)的三聚氰胺转变为细粉,在分离器中回收,可直接冷却后加以包装为成品,其纯度可达99.9%。因此无需进行任何精制处理。

尾气自分离器去尿素洗涤塔,经熔融尿素洗涤后气体中可能带有的三聚氰胺细粉得到清除,温度也下降。然后再经分离器去除可能带出的液滴,一部分去反应器作为流化气,一部分去结晶器供冷却用,其余部分则送尾气处理装置加以回收利用。

BASF 法的独特之处是全流程没有水的出现,因此不存在水解产物问题。在绝大多数流程中(无论是高压法或低压法)清除水解产物一直是三聚氰胺生产工艺中比

较困难的问题。BASF 的尾气也不含水分,这使利用尾气重行合成尿素比较方便。但也应该指出 BASF 法中存在着固体三聚氰胺的过滤问题,使生产操作和设备维护困难较多,使年工作日也受影响。

(3) 斯太米卡本法(DSM-Stamicarbon process) 这是由荷兰国有能源公司(DSM)所属斯太米卡本专利公司(Stamicarbon b. V.)所开发,工艺流程见图10。

熔融原料尿素经喷头注入反应器，它是一段流化床催化反应器。催化剂为氧化硅-氧化铝型，流化气为氨气，器内设有各层加热盘管，以循环熔盐向反应物料供给热量。氨气分两处加入反应器，一处是器底作为流化气，一部分在尿素喷头处加入作为雾化气。整个反应器在 $390\sim 400^{\circ}\text{C}$ 及 0.7MPa 下工作。

反应器顶设有分离器,以分离气流中的较粗颗粒催化剂。自反应器来的气体主要为三聚氰胺蒸气、氨气、二氧化碳及少量催化剂细粉和其他反应产物如脱氨产物、异氰酸等。反应器先后进入淬冷器及洗涤器,以由结晶器来的循环母液喷淋,使气体中的三聚氰胺彻底清除。在淬冷器中生成的三聚氰胺晶浆液经旋流器浓度提高至35% (指晶浆中的总含量),将此浆液送入解吸塔以蒸汽解吸绝大部分的氨和二氧化碳,解吸塔在0.7MPa下工作,塔顶排出的气体回至洗涤塔。

解吸塔底排出的悬浮液进入混合槽,在此加入水、结晶器来的母液、活性炭和助滤剂。为使活性炭能充分吸附去除悬浮液中的有色杂质和三聚氰胺得到充分溶解,设置若干溶解槽,溶液然后进入预覆盖式过滤器,滤液进入真空结晶器。结晶器底部排出的晶浆液经旋流器而去离心机。由离心机所得的成品湿料经气流干燥器、旋风分

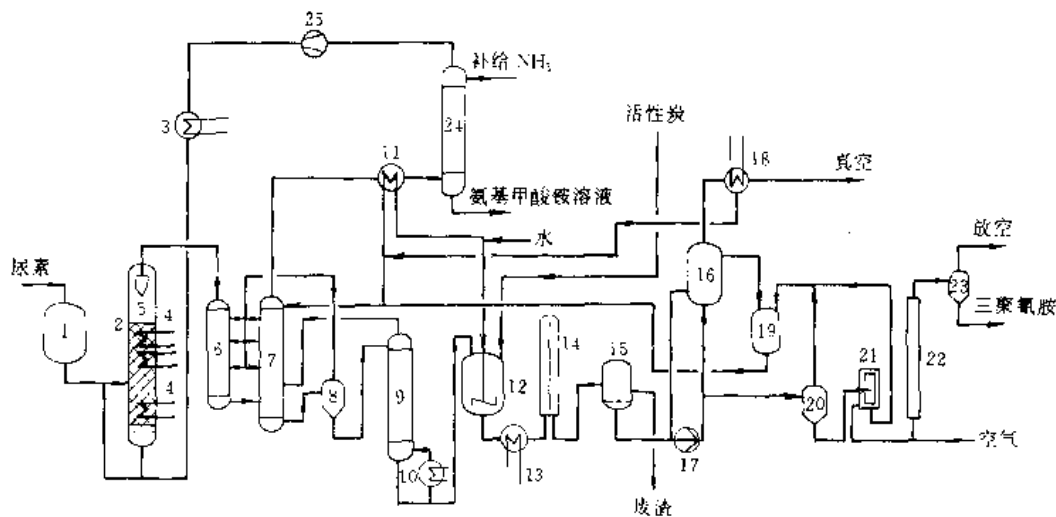


图 10 斯太米卡本法工艺流程图

- 1-尿素贮槽; 2-反应器; 3-预热器; 4-加热盘管; 5-内置分离器; 6-淬冷器; 7-流涤器; 8、20-旋流器; 9-解吸塔;
10、11、13、18-热交换器; 12-混合槽; 14-溶解槽; 15-预覆盖式过滤器; 16-真空结晶器; 17-泵; 19-母液槽;
21-离心机; 22-气流干燥器; 23-旋风分离器; 24-吸收塔; 25-压缩机

离器而得三聚氰胺成品。由离心机得的母液分别去洗涤器和混合槽循环使用。

自洗涤器顶排出的尾气是由反应所生的 NH_3 及 CO_2 和流化气、雾化气组成外加由淬冷器中产生的水蒸气,先经冷凝器以母液冷却,然后进入吸收塔以补加液氨吸收其中的全部二氧化碳和水分,在塔底得稀氨基甲酸铵溶液,送至尾气处理装置,提高浓度后再送至尿素生产装置重加利用。吸收塔顶得纯氨气,经加压预热再送入反应器作雾化气,流化气循环使用。

斯太米卡本法的主要特征是合成反应在 0.7MPa 压力下,因此兼有高压法和低压法的优点,如设备管道比其他低压法为小,而腐蚀比高压法为弱,一般不锈钢已能胜任,因而建设投资和维修费用也相对下降。在另一方面,流程比较复杂,要求较高的生产及管理水平,但成品质量较高且稳定。

各种不同的低压法有下列共同的特点:

- ① 反应压力较低,一般在 1MPa 以下。
- ② 反应过程中采用催化剂,一般都为流化床。
- ③ 以过滤或其他方法分别去除脱氨产物和水解产物。

通过一系列低压法装置的建设投产,也发现它存在的一些问题:

- ① 流程比较庞杂,虽可用较一般的不锈钢等材料,但安装工程量较大。
- ② 流程比较复杂,必然带来生产管理人员增加及管理费用的上涨。

但也有其一定的优势:

- ① 建设投资低;
- ② 成品质量较高,一般可达 99.9%;
- ③ 尾气回收方式比较灵活,特别是近年来开发的独立以尾气为原料加工成尿素的三聚氰胺/尿素流程(M/U 流程)可不必非与大型尿素装置相联产,因而可供选择之余地较宽,可适应各种规模的需要。

正是上述这些优势,二十多年来低压法生产装置数量日增,生产能力已达世界总能力的 80% 左右。

4.4 产品规格及分析测试方法

由于三聚氰胺的用途不一,使用者对三聚氰胺的规格要求也不同,而生产厂的规格都是为了满足使用者的要求,因此不存在统一的规格。

兹将各种生产工艺的成品规格列于表 7。

中国采用 GB 9567-88 国家标准,见表 8。

三聚氰胺用传统的分析方法加以测试比较困难,因此成品中三聚氰胺含量往往是在测定其他杂质如水分、灰分、碱溶物等后,以减量方法求得其含量。近年来开始采用一些直接测试方法以求得三聚氰胺含量,如升华法、重量法等。

表 7 各种生产工艺方法三聚氰胺成品规格

规 格	生 产 方 法				
	斯太米卡本法	林茨法	BASF 法	蒙特爱迪生法	日产法
外观	白色粉状结晶	白色粉状结晶	白色粉状结晶	白色粉状结晶	白色粉状结晶
纯度, %	> 99.8	99.8	99.8	99.7	99.8
水分, %	< 0.05	0.1	0.1	0.1	0.1
铁, ppm	< 1			5	
水不溶物, %	< 0.01		0.01		0.1
灰分, %	< 0.01	0.04	0.01	0.01	0.01
未澄清三聚氰胺/甲醛树脂色度 (APHA)	< 20		< 20	< 20	< 20
澄清三聚氰胺/甲醛树脂色度 (APHA)	< 15	< 20			

表 8 中国国家标准 GB 9567-88 (三聚氰胺)

指 标	产品级别		
	优级品	一级品	合格品
三聚氰胺含量, %	≥ 99.8	99.5	99.0
水分, %	≤ 0.10	0.15	0.20
灰分, %	≤ 0.03	0.05	0.10
pH 值	7.5~9.5	7.5~9.5	7.5~9.5
甲醛溶解性试验色度 (铂-钴号)	≤ 20	30	40
高岭土浊度, 度	≤ 20	30	40

升华法是将样品在减压下加热使三聚氰胺升华后测定其残存量而得三聚氰胺含量。

重量法是利用三聚氰胺和一些酸产生溶解度很低的盐,测得该盐的重量从而求得三聚氰胺含量。这些盐有高氯酸盐、苦味酸盐、草酸盐、三聚氰酸盐等。在不同国家、地区的使用厂往往采用不同的分析方法,如日本工业标准 JIS K1531-1978 中采用升华法或苦味酸盐,荷兰 DSM 公司采用三聚氰酸法,中国国家标准 GB 9567-88 采用三聚氰酸法和升华法(其中仲裁时采用三聚氰酸法)。

4.5 毒 性

三聚氰胺对环境及生物的影响长期未曾进行过广泛的试验,但至今未发现有明显的毒性作用或其他影响。

(1) 三聚氰胺对环境(水域)的毒性 对鱼类的毒性——曾对占比鱼(Guppy)进行过急性毒性试验,发现很难取得 LC_{50} 值。在三聚氰胺饱和溶液中(4.4 g/L),经 46h 后,其死亡率小于 10%。

对水生生物的毒性——曾对水蚤 (*Daphnia Magna*) 进行过三聚氰胺长期毒性试验。在为期 21 天, 于 18mg/L 三聚氰胺溶液中对死亡率无影响; 而在 32 mg/L 的溶液中繁殖无影响。

对哺乳动物的毒性——急性毒性试验发现对家鼠和白鼠的口服 LD_{50} 值为 4.5 g/kg。将三聚氰胺加水成糊状和家兔皮肤接触, 没有造成皮肤刺激或组织炎症。在甲基溶纤剂 (乙二醇-四醚) 中的 10% 溶液也未对家兔眼睛产生刺激。

曾在志愿者身上进行贴皮试验进行敏感试验, 没有发现原发性皮炎或过敏现象。

(2) 在新陈代谢方面 曾对家鼠和狗一次喂饲三聚氰胺, 家鼠在 6h 内, 50~60% 的摄入量经尿排出; 狗在 24h 内, 60~85% 的摄入量经尿排出。由此测得三聚氰胺在狗体内的周转期为 18.5h。没有发现在器官内有积聚现象。

(3) 在慢性毒性方面 曾在家鼠和狗身上作了长期试验, 以含三聚氰胺 1000ppm 的食物喂饲家鼠两年, 以含三聚氰胺 30000ppm 的食物喂饲狗一年, 然后在食物消化、生长发育和死亡率等方面发现试验动物和对照动物都一样。对它们的器官进行肉眼和显微镜检查都未见因服用三聚氰胺而有什么变化, 也没有什么致癌作用。

另外对不同性别的家鼠以含不同三聚氰胺浓度的食物喂饲进行试验。食物中三聚氰胺浓度分别为: 雄鼠为 0、100、500 和 1000ppm; 雌鼠为 1、100、1000 和 2000ppm, 14 个月后将试验家鼠和对照家鼠比较, 发现三聚氰胺对试验家鼠没有伤害作用。

(4) 遗传变异方面 曾以三聚氰胺进行过爱米氏试验, 没有发现其有遗传变异作用。

(5) 畸胎作用 曾对雌性家鼠在怀孕后第 4 天和第 12 天之间连续进行腹腔注射, 剂量为三聚氰胺 70 mg/kg, 在这种剂量下没有发现畸胎现象, 对母体和胎体生长发育都未发现任何影响。

至今各生产三聚氰胺国家和地区都未制订有关对三聚氰胺的特殊环保安全条例, 只是将其置于含氮排出物之列。

4.6. 贮存、运输和安全

三聚氰胺为较稳定的化工产品, 可贮存于一般的化学品仓库。三聚氰胺虽不很吸潮或结块, 但在贮运过程中仍应采取一定防水措施, 如仓库车辆应防雨防潮并通风良好等。否则在贮存期较久时, 也会结团或成块。贮运过程中在卫生安全方面没有什么特殊要求, 如一般粉状非危险性物料。因此工作人员无需采取特殊防护措施。

西欧、北美大都采用标准 4~5 层纸袋包装, 最外层经防雨处理, 封口为阀式自封口, 也用 1500 kg 大袋包装。近年来开发了将三聚氰胺成品特殊处理的技术, 流动

性有显著改善, 如欧洲共同体等国开始采用汽车槽车散装运输, 到用户成本有较大下降。大袋包装及散装运输只限于近距离而用量较大的用户, 一般远洋外贸产品仍以 25kg 标准袋包装为主。

中国现行的包装有两种:

小袋包装, 每袋净装 25kg, 一般为聚乙烯膜袋, 外套聚丙烯编织袋, 封口则内袋为热合或扎口, 外袋为缝口。

大袋包装, 每袋净装 1000kg。内袋为聚乙烯膜袋, 外套聚丙烯编织袋, 外装尼龙编织吊袋。

4.7. 经济概况

目前全世界约有 20 个三聚氰胺生产工厂, 总生产能力约为 580000 t/a, 最近 10 年内三聚氰胺平均年耗用量的增涨约为 2~2.5%。主要是新的用途不断得到开发, 需求略大于供应, 所以新建装置仍不断。世界三聚氰胺生产能力见表 9。

表 9 世界三聚氰胺生产情况

所在国家	公司名称	所采用生产方法	生产能力 kt/a
德国	BASF	BASF 法	42
奥地利	Chemie Linz	Chemie Linz 法	55
荷兰	DSM	Stamicarbon 法	90
意大利	Ausind	Montedison 法	28
西班牙	ERT	Nissan 法	10
法国	Norsolor		15
波兰	Polimex Czekop	Chemie Linz 法	28
罗马尼亚	Romchim	Montedison 法	12
前苏联	Techmashimpont	Montedison 法	10
欧洲合计			290
美国	Americian Melamine Ind.	Stamicarbon 法	50
	Melamine Chemical	Stamicarbon 法	47
		M. C. 法	
巴西	Melanor S. P. A.	Stamicarbon 法	8
美洲合计			105
日本	三菱油化	BASF 法	32
	三井东压	BASF 法	38
	日产化学株式会社	Nissan 法	42
韩国	韩国肥料公司	BASF 法	16
中国	四川化工厂	Stamicarbon 法	12
	台湾肥料公司	Stamicarbon 法	20
沙特阿拉伯	Safco	Stamicarbon 法	20
印度	Gujarat State Fertilizer	Chemie Linz 法	5
亚洲合计			185
合计			580

4.8. 用 途

三聚氰胺目前绝大部分用于制造三聚氰胺-甲醛树脂。三聚氰胺-甲醛树脂品种繁多,广泛用于工业及生活等方面。其主要用途有用于制造装饰板、粘合剂、模塑粉、涂料、纤维织物及纸张处理等方面。但各国国情不同,各行业耗用的三聚氰胺量也差别很大,如在美国用装饰板及涂料方面占总量的 75%,在欧洲用于装饰板和粘合剂方面占总量的 75%,日本单粘合剂即达 60% 以上。

装饰板——主要是将三聚氰胺-甲醛树脂浸渍装饰板表面,使装饰板表面光滑、耐磨、耐热,用于建筑业和家具制造。

粘合剂——主要将尿素-三聚氰胺-甲醛树脂用于人造板基片或基材粘合之用。可提高板材的抗水性能。

模塑粉——主要由三聚氰胺-甲醛树脂浸渍 α 纤维素得三聚氰胺模塑粉,模压成型,制作日常生活用具及电气插件。

涂料——主要由三聚氰胺树脂和甲醇或丁醇反应而甲醛化得氨基醇酸涂料广泛用于家电、汽车等。

纤维织物及纸张处理——主要由三聚氰胺-尿素-甲醛反应得水溶性三聚氰胺处理液。经处理后水浸强度提高,具有抗皱免烫性能。

三聚氰胺还用于其他方面如:

磺化三聚氰胺用于混凝土减水剂。

氯化三聚氰胺用于杀菌剂。

三聚氰胺焦性磷酸盐用于织物抗火处理剂。

三聚氰胺用于提高聚氨酯泡沫树脂的抗火性能及制备膨胀涂料。

以及用于橡胶硫化促进剂(俗称快熟粉),阳离子交换树脂,皮革鞣剂等。

参 考 文 献

[1] Turner, B. E. et al., *Astrophys. J.*, **201**, 3 (1975).

- [2] Bineau, A., *Ann. Chim. Paris*, **67**, 225~272 (1838).
- [3] US 3503766 (1970), De Maria, F. (Amer. Cyanamid Co.); US 4049455 (1977), Dwyer, R. E.
- [4] US 1758641 (1930), Barsky, G., Griffin, P. W. (Amer. Cyanamid Co.).
- [5] Miller, S. A., Bann, B., *J. Appl. Chem.*, **6**, 89~93 (1956).
- [6] Hope, H., *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1890 (1964).
- [7] Kilpatrick, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 40~46 (1947).
- [8] US 2620354 (1952), Vassel, B., Janssens, W. D. (International Minerals and Chemicals Corp.).
- [9] Adams, P. et al., *J. Org. Chem.*, **18**, 934~940 (1953).
- [10] Thurston, J. T., Ferris, L. P., "Inorganic Synthesis", vol. 3, pp. 45~47, McGraw Hill, New York, 1950.
- [11] Vliet, E. B., "Organic Synthesis", collective vol. 1, pp. 203~204, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1941.
- [12] US 2357181 (1944), Faith, H. E., Winnek, P. S. (Amer. Cyanamid Co.).
- [13] Chabrier, P. et al., *C. R. Acad. Sci.*, **235**, 64~66 (1952).
- [14] Birtwell, S. et al., *J. Chem. Soc.*, **1946**, 491~494 (1946).
- [15] Hasegawa, C., *J. Soc. Chem. Ind. (Jpn.)*, **45**, 416 (1942).
- [16] Paden, J. H., Martin, K. C., Swain, R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 952 (1947).
- [17] Hirt, R. C., Steger, J. E., Simard, G. L., *Polymer. Sci.*, **XLIII**, 319~323 (1960).
- [18] Chapman, R. P., Averell, P. R., Harries, R. R., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 137 (1943).
- [19] Smolin, E. M., Rapoport, L., in Weisberger, A. (ed.), "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", vol. 13, pp. 399~379, Interscience, New York, 1959.
- [20] "The Manufacture of Non-Fertilizer Nitrogen Products", *Nitrogen*, **139**, 32~39 (1982).

qingchun

氰醇 Cyanohydrins

杨志贤 锦西化工总厂

1.	概述	135
2.	物理性质	135
3.	化学性质	135
4.	制法及用途	136
4.1.	制法	136
4.2.	用途	137
5.	重要氰醇	137
5.1.	甲醛氰醇	137
5.2.	乙醛氰醇	137
5.3.	苯甲醛氰醇	137

5.4.	亚乙基氰醇	137
5.5.	1,2-亚丙基氰醇	138
5.6.	丙酮氰醇	138
5.6.1.	制法	138
5.6.2.	规格	139
5.6.3.	用途	139
6.	贮运	139
7.	毒性	139
参考文献		139

1. 概述

氰醇是在同一分子中的脂肪链段上包含氰基(—CN)和羟基(—OH)的一类有机化合物。氰醇根据羟基在 α 碳或 β 碳上位置的不同可划分为 α -羟基腈和 β -羟基腈,前者的通式为 $RC(OH)CN$,后者的通式为 $RC(OH)CHCN$ 。还有一种观点认为,氰醇仅指在同一碳原子上既连有羟基又连有氰基的化合物。氰醇的命名不甚统一,俗名多以生成它们的母体来命名。

所有工业上重要的氰醇都以化工中间体出现。随着生产技术的发展,原来采用氰醇生产的丙烯腈、丙烯酸及其酯等都逐渐采用新的制造工艺,因而氰醇在工业上的价值不断下降。目前世界上最重要的氰醇就是丙酮氰醇,它是制造甲基丙烯酸甲酯(MMA)的原料。除试剂外,中国作为工业化生产的氰醇仅有丙酮氰醇,主要用于生产MMA。比较大的生产厂家有上海石油化工股份有限公司化工二厂、大庆石化公司化工二厂、抚顺石化公司腈纶化工厂、南京永丰化工厂、上海珊瑚化工厂以及山东淄博有机化工厂等。

2. 物理性质

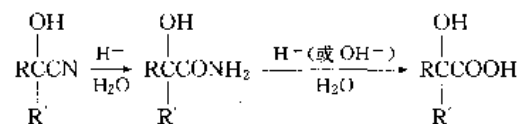
氰醇通常是无色至草黄色的液体,气味类似氰化氢。在pH稍显酸性情况下,低分子量的氰醇可以减压蒸馏

而不发生分解。关于重要氰醇有关熔点、沸点等物理性质详见5。

3. 化学性质^[1~3]

由于氰醇分子的氰基和羟基都是活性基团,都能参与化学反应,所以氰醇能发生水解、加氢、取代、酯化等反应。

(1) 水解 氰醇水解采用酸作为催化剂,以使溶液pH值降低,因为氰醇在较高pH值下具有不稳定性。氰醇水解时经由酰胺而后生成相应的羧酸。



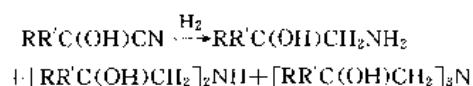
R、R'可为烷基和芳基。

若酰胺水解速度低于腈水解速度,则可由反应液中分离出酰胺。据此,可由苯乙醛氰醇制阿卓乳酸。首先氰醇酸解,然后分离生成的酰胺,再用氢氧化钠水解,如此制得目的产品,总产率约为30%^[4]。

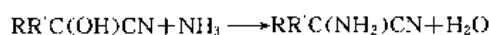
工业上根据氰醇的水解反应可以制得DL-蛋氨酸。

(2) 加氢反应 氰醇的氰基催化加氢可以生成各种胺类,一般是伯、仲、叔胺混合物。若在介质中加入酸或

乙酸酐,可以减少仲、叔胺生成量,而主要生成伯胺或乙酰胺衍生物。



(3) 取代反应 氰醇的羟基因易被其他电负性基团取代。氰醇与五氯化磷反应可制取 α -氯腈。氰醇与氨反应生成氨基腈,这是氨基酸的 Strecker 合成的基础。

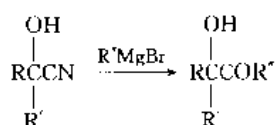


例如丙酮氰醇在 160℃ 时,与氨和碳酸铵加热 6h,可得到产率为 86% 的 α -氨基异丁酸^[5]。伯胺和仲胺也能取代羟基。同样,腈与两分子的氰醇反应能生成双取代腈。

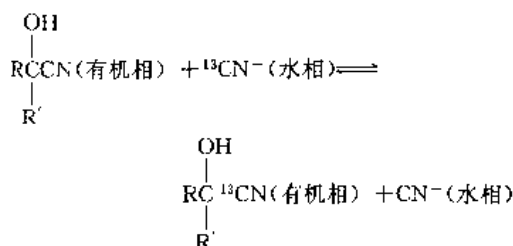
(4) 酯化反应 氰醇的 α -羟基可用酸或酰氯酯化。例如 α -羟基腈与四氯化硅反应能生成硅酸酯^[3]。



(5) 其他反应 氰醇与格利亚试剂反应生成 α -羟基酮。



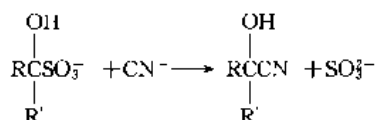
一些氰醇溶于醚或酮类有机溶剂中,会发生溶剂中氰化物与水溶液中氰化物离子交换,这常用于同位素分离^[6]。例如下式所示碳同位素分离:



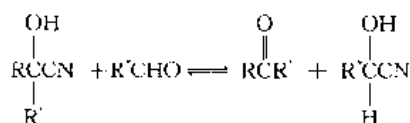
4. 制法及用途

4.1. 制法

(1) 由醛、酮的亚硫酸氢盐加成物与氰化物发生离子交换反应而制取氰醇^[7,8]。



(2) 在酮氰醇和醛之间交换氰化物离子以生成更稳定的醛氰醇^[9]。



(3) 氰化氢和羰基化合物在酸和碱催化下直接加成。



第(3)种制法是工业上常用的制氰醇路线,此反应是放热可逆反应。

所有的脂肪族醛和大多数酮都能与氰化氢反应生成氰醇。酮与醛相比活性稍差,这是由于酮中增加的烷基具有的给电子能力和静电阻力的综合效应所致。大多数空间受阻酮,例如二异丙基甲酮和异丙基叔丁基酮等不能生成可观察量的氰醇。芳基醛能生成氰醇,芳基烷基酮能生成一定量的氰醇,但二芳基酮不能生成氰醇。环状酮生成氰醇的能力与环的大小有关,环己酮由于其六元环立体障碍降低,因而最为活泼^[10]。反应产物的稳定性和参加反应的羰基化合物的活泼性是一致的,可以用反应的平衡常数来评定。

$$K = \frac{[\text{氰醇}]}{[\text{氰化氢}][\text{羰基化合物}]}$$

表 1 给出一些羰基化合物与氰化氢加成反应的平衡常数。

表 1 羰基化合物与氰化氢反应的平衡常数

羰基化合物	平衡常数 K L/mol	羰基化合物	平衡常数 K L/mol
乙醛	7100	对氯苯甲醛	0.04
丙醛	476	对硝基苯甲醛	55
正丁醛	1042	对甲氧基苯甲醛	32
异丁醛	1042	苯甲醛	200
丙酮	28	间氯苯甲醛	400
甲基乙基酮	33	间硝基苯甲醛	370
甲基异丙基酮	52	间甲氧基苯甲醛	233
甲基叔丁基酮	29	邻氯苯甲醛	1000
异丙基叔丁基酮	0.12	邻硝基苯甲醛	1429
甲基环己基酮	56	邻甲氧基苯甲醛	385
环丁酮	108	苯乙酮	0.8
环戊酮	34	乙基苯基酮	1.7
环己酮	1700	正丙基苯基酮	1.1
2-甲基环己酮	930	异丙基苯基酮	4.0
2-叔丁基环己酮	7.6	异丁基苯基酮	0.6
4-叔丁基环己酮	1700	叔丁基苯基酮	11.1
环庚酮	7.7		

一些反应机理的研究表明^[11,12],反应是羰基上的亲核加成反应,氰化物加到羰基上是速率控制步骤。

纯净的酮和氰化氢混合不发生反应,若有微量碱和胺存在,反应立即进行。如果碱过量则促进氰醇分解,所以反应产物在减压蒸馏前,需要用酸稳定。一般用盐酸、硫酸等无机酸,也可用离解常数为 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ 的有机酸,例如一氯乙酸、二氯乙酸、苯磺酸等。

氰醇生产通常采用碱催化,由羰基化物与氰化氢在溶剂中反应制得,该溶剂通常为氰醇本身。氰化氢由碱金属氰化物与酸反应而来。反应物料高度稀释,反应温度 $10 \sim 15^{\circ}\text{C}$,pH值为 $6.5 \sim 7.5$ 。为使平衡趋向氰醇方向,应连续从反应区取走反应产物。然后产物经冷却、无机酸稳定、再减压蒸馏获得纯品。

4.2. 用途

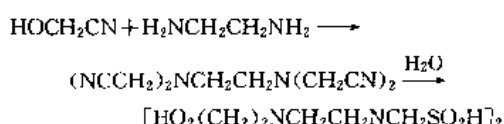
氰醇主要用于制造其他化学品的中间体。其中最常用的是丙酮氰醇,可用它制甲基丙烯酸甲酯,也可用于生产偶氮二异丁腈,还可用于农药及有机合成中。据报道氰醇及其衍生物可作为燃油和发动机燃料的防爆剂;可作为电解电容器的电解液;在纺纱和金属炼制中应用氰醇作为溶剂。

5. 重要氰醇

5.1. 甲醛氰醇

甲醛氰醇 HOCH_2CN ,亦叫乙醇腈或羟基乙腈,熔点 -72°C ,沸点(3.2kPa) 119°C ,密度(19°C) $1.104\text{g}/\text{cm}^3$,折射率 n_D^{20} 1.4118,它是一种无色油状液体,具有氰化物气味。它可溶于水、乙醇和乙醚。甲醛氰醇通常以一种含水溶液存在,但它也能以无水形式被分离出来。纯甲醛氰醇不稳定,尤其是在高pH值下,通常需加入少量磷酸或氯代乙酸作为稳定剂。据报道适当提纯的甲醛氰醇具有优良的稳定性^[13]。

甲醛氰醇可制取次氨基三乙腈,它是次氨基三乙酸的前身。在硫酸催化剂存在下,甲醛氰醇和1,2-乙二胺直接反应生成乙二胺四乙腈,它经水解生成作为螯合剂的乙二胺四乙酸。



甲醛氰醇可氨基化,再水解成甘氨酸,用于制食品添加剂和医药等。

甲醛氰醇可用等摩尔37%的甲醛和含水氰化氢与氢氧化钠催化剂混合,在 20°C 时反应1h,则制得产率为79.5%的甲醛氰醇。当反应体系pH值不同时,反应结果也显著不同。一般来说,反应液pH越高,反应速度越快,

所生成的乙醇腈也越不稳定,易着色,甚至爆炸分解。在低pH值范围内,乙醇腈水溶液比较稳定。因此通常都是往反应体系添加硫酸以调整pH值,这样就可以抑制着色和分解。但反应速度却大大降低。经过多方探讨,不断有新专利^[13,16]问世,有的是向反应体系投放亚硫酸离子,这样即使在很高pH值范围内也能显著降低着色和分解。反应液中酸性亚硫酸离子浓度至少在30ppm,才能达到预期效果。还有专利指出向反应体系加入二氧化硫来调节pH值,可防止着色和分解。

5.2. 乙醛氰醇

乙醛氰醇 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$,通常称为丙醇腈,俗称乳腈。熔点 -40°C ,沸点 $182 \sim 184^{\circ}\text{C}$ (分解),密度(20°C) $0.9877\text{g}/\text{cm}^3$,折射率 n_D^{20} 1.4041,闪点 77°C ,淡黄色液体,溶于水、乙醇,不溶于乙醚和二硫化碳。

在氢氧化钠催化剂存在下,乙醛和氰化氢于 $-10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 反应制丙醇腈,该产品用硫酸稳定。

丙醇腈主要用于制造乳酸及其衍生物乳酸乙酯等。腈经硫酸酸解生成乳酸和硫酸氢铵的混合物,再加入甲醇生成乳酸甲酯并与硫酸氢铵分离。然后将馏出的乳酸甲酯水解生成含水酸,再移走水则制得90%的乳酸^[17]。

5.3. 苯甲醛氰醇

苯甲醛氰醇 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$,俗称曼陀罗精,熔点 -10°C ,沸点 170°C (分解),密度(20°C) $1.124\text{g}/\text{cm}^3$,折射率 n_D^{20} 1.5315,为草色油状液体,溶于乙醇、乙醚,不溶于水。它是扁桃苷的一种组分,是在大多数櫻桃属植物的叶和籽中发现的。工业上这种氰醇通常都是小规模地由苯甲醛和氰化氢反应制得。

5.4. 亚乙基氰醇

亚乙基氰醇 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$,是一种草黄色液体,熔点 -46°C ,沸点 $116 \sim 118^{\circ}\text{C}$ (2.7kPa),密度(25°C) $1.0404\text{g}/\text{cm}^3$,折射率 n_D^{20} 1.4241,闪点 $>112^{\circ}\text{C}$ 。它可溶于水、醇、醚、丙酮和氯仿。

亚乙基氰醇曾经作为生产丙烯腈、丙烯酸及丙烯酸酯的原料而大量生产。但现在这些产品的生产都已找到别种原料路线,亚乙基氰醇的应用领域逐渐缩小。它可用作萃取溶剂,还可作为医药、农药用3-氨基-1-丙醇的原料。

以前通常由环氧乙烷和氰化氢反应制亚乙基氰醇,或由亚乙基醇和氰化氢的钠、钾盐制造。其难点都集中在如何清除对人体有害的氰化氢及其盐类。西德公开专利2655794表明用丙烯腈和水在催化剂存在下与甲醛离子交换制造亚乙基氰醇,但必须在低温 $23 \sim 42^{\circ}\text{C}$ 条件下反应,因此要求反应时间长达18h,效率很低。美国专利3024267指出水合丙烯腈,用氢氧化钠为催化剂,易生成

3,3-二丙腈,为抑制其生成,需使用大量水,约为丙烯腈的 45~140 倍。因此生产容积效率差,而且亚乙基氰醇精制成本也较高。又有改进专利^[18]指出可采用第 3 级胺作为催化剂用于丙烯腈和水反应来制取亚乙基氰醇。反应 2~5h,经分馏得成品。这种方法副反应少,选择性高,可高效制亚乙基氰醇。还有专利^[19]表明在弱碱性催化剂存在下,副产的 3,3-二丙腈可热分解成丙烯腈和水。因而可在丙烯腈水合反应液中加入醋酸,生成弱碱性醋酸钠催化剂,再经热分解得丙烯腈。由此方法制亚乙基氰醇,没有 3,3-二丙腈副产。

5.5. 1,2-亚丙基氰醇

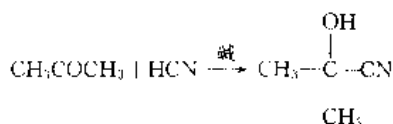
1,2-亚丙基氰醇与亚乙基氰醇同属于 β -羟基腈。它的沸点 207℃,折射率 n_D^{20} 1.4280。它是由环氧丙烷和氰化氢反应制得。

5.6. 丙酮氰醇

丙酮氰醇 $(CH_3)_2C(OH)CN$,亦叫 α -羟基-2-甲基丙腈,或 α -甲基乳腈, α -羟基异丁腈。本品为无色或棕黄色液体,稍有苦杏仁味,熔点 -19℃,沸点 82℃ (3.1kPa),密度 0.932g/cm³,折射率 n_D^{20} 1.3993,闪点 63℃,易溶于水、乙醚和醇,微溶于二硫化碳或石油醚。丙酮氰醇是最重要的工业氰醇。迄今为止,丙酮氰醇法仍是制造甲基丙烯酸甲酯的唯一成熟的工业制法。

5.6.1. 制法

丙酮氰醇制法是缘于典型的丙酮与氰化氢加成反应。



该反应是放热反应,所以丙酮氰醇亦作为反应溶剂以利于反应热的散失。另外反应器需设置搅拌、冷却装置,以便及时排除反应热,控制反应温度,保证反应朝向生成氰醇方向。采用氢氧化钠作催化剂,使氰化氢和丙酮反应,再用酸中和反应液,经分离除去生成盐,然后进行两级蒸馏。首先蒸馏回收未反应的氢氰酸和丙酮,然后再蒸馏原料氢氰酸、丙酮及碱催化剂中所含的水分及中和碱催化剂所产生的水分,如此则制得精制丙酮氰醇。其工艺流程及工艺参数示于图 1 中。

丙酮氰醇的单程转化率是 90~95%,它取决于反应器和中间槽的停留时间和温度,其总产率 >95%^[20]。

每吨丙酮氰醇的单耗^[21,22]:

氰化钠	>93%	0.557t
丙酮	98%	0.650t
硫酸	93%	0.704t

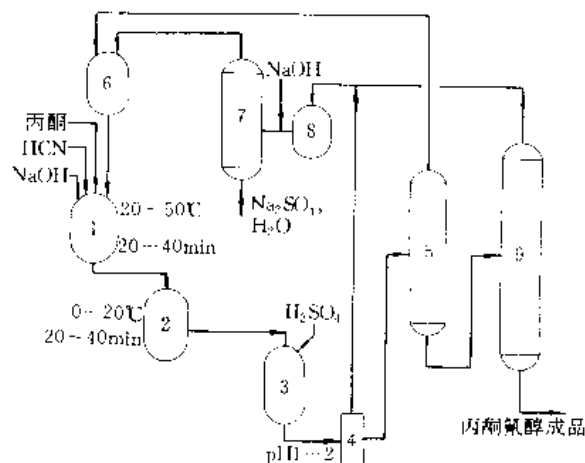


图 1 丙酮氰醇工艺流程图

1—反应器; 2、8—中间槽; 3—中和器;
4—过滤器; 5—轻组分蒸馏塔; 6—循环器;
7—丙酮回收塔; 9—脱水塔

若采用氰化氢为原料,其消耗如下:

丙酮	0.750t
氰化氢	0.340t

在丙酮氰醇精制过程中还存在一些问题。比如,对于回收未反应的氢氰酸和丙酮的蒸馏塔,由于氢氰酸和丙酮的沸点与塔釜液丙酮氰醇的沸点之间有很大温差,这样就加大了塔顶与塔底的温差,而丙酮氰醇具有超过 110℃ 就急剧分解的性质,所以需提高真空度使塔底温度降至 110℃ 以下。为此,要求该蒸馏塔的冷凝器使用低温致冷剂。但实际上用于氢氰酸凝固点为 -13℃,为避免冷凝器出现固化现象,还不能使用这种低温致冷剂。那么唯一的办法就是降低真空度,这在某种程度上忽略了丙酮氰醇的分解,给丙酮氰醇制造带来不利因素。

通常采用两步蒸馏法来解决这个问题,但此法也难胜其任,而且经济上也不理想。有专利^[23]提出:调节反应液水分,使塔底液含水量为 2~10% (重量),最好为 2~5%,在温度为 110℃ 以下,压力为 1.33~6.67kPa 时进行第一阶段蒸馏。这样不仅防止蒸馏塔内生成盐的析出,还能降低塔底温度,并在低压下进行蒸馏,使丙酮氰醇分解率降至最低。然后在 110℃,压力为 1333~9333Pa 时进行第二阶段蒸馏,馏出水分,如此则制得纯丙酮氰醇。

此外,在一般制法中,除需抑制丙酮氰醇分解外,还应抑制再次析出生成盐,以防由生成盐而引起连续工艺的故障,诸如配管及泵等的堵塞。

对于采用氢氧化钠、碳酸钠为催化剂且用硫酸中和反应液中的催化剂这种连续制造丙酮氰醇工艺来说,反应析出的生成盐虽经过滤器除去,但仍有少量溶解于液

流中,这样在输送过程中有可能再度析出,有专利^[24]指出可以采用再次添加硫酸的办法来解决。该专利发明人通过研究硫酸钠对丙酮氰醇的溶解度,特别是pH值及温度对溶解度的影响,析出硫酸钠形态,以及在析出硫酸钠存在下丙酮氰醇的分解等,了解到当有部分硫酸钠析出时比没有硫酸钠析出时丙酮氰醇分解显著增多。同时,硫酸钠对丙酮氰醇的溶解度不受pH支配,只受过剩游离酸量及温度的影响。经研究试验得知,游离硫酸量越高,硫酸钠对丙酮氰醇的溶解度越高。另外,硫酸钠对丙酮氰醇的溶解度随温度上升而变小。因此采用下法精制丙酮氰醇,即在丙酮氰醇反应结束后,用硫酸中含碱性丙酮氰醇液,在10~100℃范围内将析出的硫酸钠分离出去,之后再向反应液中加入硫酸。如此可抑制硫酸钠再次溶解析出,以及由此引起的泵和管路堵塞,同时也可抑制丙酮氰醇分解,使得连续工艺顺利进行,且能高效生产丙酮氰醇。

5.6.2. 规格

丙酮氰醇, % ≥	94
pH	2~3
游离CN, % ≤	1.2

5.6.3. 用途

丙酮氰醇可作为制造杀虫剂的原料,也用于生产一种药物中间体 α -羟基异丁酸乙酯,还用作金属冶炼和分离的配位剂。丙酮氰醇与肼反应可生成双取代肼,而肼可进一步生成2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)。

丙酮氰醇最重要的用途是制造甲基丙烯酸甲酯(MMA),这是目前制造MMA唯一成熟的工艺路线。但是用此方法生产MMA总是副产硫酸氢铵。这种产品缺乏市场,通常转化成硫酸再使用。然而分解硫酸氢铵却导致至生产费用增加,而且也不能全部回收氮气,因而这不是一种很经济的工艺。随着MMA应用领域的不断拓宽,许多公司都在寻找改进路线。目前世界上从事MMA研究的公司远远多于制造MMA的公司。最近有专利^[25,26]提出不使用硫酸而高效生产MMA,因而无硫酸氢铵副产。基于C₄原料的新工艺现已在日本工业化^[27]。这些进步使得丙酮氰醇的应用将要经受更为严峻的考验。

6. 贮运

丙酮氰醇和乙醛氰醇通常作为中间产品就地生产的产品,因而不必装运。若装运时,常使用钢筒、槽车和驳船密闭装运,贮运过程中严禁受热及与碱性物质接触。运输车辆应注明“毒害品”标记。

为防止氰醇分解成氰化氢和腈基化物,需加酸保持pH值介于3~4之间,才能稳定。氰醇是易燃液体,加热时大多分解。不纯的甲醛氰醇更是易燃易爆危险品。通常

将它们存放冷而干燥的地方,最好放在外面,并与其他物品分开存放。贮存期在常温下不得超过15天。容器可用不锈钢、炭素钢,要避免容器受机械损坏^[28]。

7. 毒性

氰醇为有毒物品,毒性作用与氰化氢相似。其蒸气和液体对皮肤及粘膜均有刺激作用。可经皮肤、呼吸道、消化道吸收。通过吸入和呼吸吸入的是高毒性,而皮肤吸收为中等毒性。鼠经口LD₅₀17mg/kg,吸入LC₅₀330mg/m³。

在高温及碱性条件下,丙酮氰醇分解释放出剧毒的氰化氢气体。因此生产设备应密闭;生产现场应加强通风;操作人员应穿戴专用保护衣,而且避免任何暴露,防止皮肤接触和吸入。如发生氰醇中毒,需药物治疗。

参考文献

- [1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 7, pp. 386~390, 1975.
- [2] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 6, pp. 671~673, 1965.
- [3] 黄材家, "氰醇", 载于《有机化工原料大全》(魏文德主编), 第三卷, 145页, 化学工业出版社, 北京, 1990年。
- [4] Eliel E. L., Freeman J. P., "Organic Syntheses", vol. 4, p. 58, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- [5] *Neth. Appl.*, **6**(607), 754(1966).
- [6] Brown, L. L., Drury J. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2897(1973).
- [7] Ladenburg, K., Foikes, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1294(1936).
- [8] Pierson, E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1450(1948).
- [9] Ercoli, A., Ruggieri, P. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 650(1953).
- [10] Hine, J., "Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry", p. 259, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
- [11] Hine J., "Physical Organic Chemistry", p. 251, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1956.
- [12] Lapworth, A., *J. Chem. Soc.*, 895(1903); Lapworth, A., Manske, R. H. F., *J. Chem. Soc.*, 2533(1928); 1976(1930).
- [13] US 3057903 (1962), Nemer, J. W., McKeever, C. H. (Rohm and Haas Co.).
- [14] 同[3], 147页。
- [15] 公開特許公報 昭53-68725(1978), 保崎吉彦(昭和電工株式会社)。
- [16] 公開特許公報 昭51-100027(1976), 小野義夫(三菱化成工業株式会社)。
- [17] *Hydrocarbon Process*, **54**, 156(1975).
- [18] 公開特許公報 昭59-210058(1984), 原田勝利, 橋本壯一, 大岡修(広栄化学工業株式会社)。
- [19] 公開特許公報 昭58-185550(1983), 山際秀一, 岡林徳雄(グイヤル化学工業株式会社)。
- [20] 同[1], p. 393.

- [21] 化学工业部科学技术情报研究所编,《化工产品手册》,上册,565页,化学工业出版社,北京,1985。
- [22] 曾毅超,“丙酮氰醇”,载于《辽宁化工产品大全》(辽宁省石油化学工业厅编),236页,辽宁科学技术出版社,沈阳,1994年。
- [23] 公開特許公報 昭57-18655(1982),日合淳彦,三上純司,加藤寛(三井東圧化学株式会社)。
- [24] 公開特許公報 昭48-23426(1973),池田正,毛塚繁樹,占田利夫(日東化学工業株式会社)。
- [25] EP 0406676 (1991), Higuchi, H. et al. (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.).
- [26] EP 0407811 (1991), Higuchi, H. et al. (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.).
- [27] Porcelli, R. V., Juran, B., *Hydrocarbon processing*, **65**,37(1986).
- [28] Sax, N. I. et al., “Dangerous properties of Industrial Materials”, 4th ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1975.

qinghuawu

氰化物 Cyanides

林顺义 四川省天然气化工研究院

张守中 四川省天然气化工研究院

汪瑜 四川省天然气化工研究院

1. 氰化氢	142	3.1. 氰化钙	152
1.1. 概述.....	142	3.2. 氰化镁、氰化锶和氰化钡.....	152
1.2. 物理性质.....	142	4. 铁氰化物	152
1.2.1. 物理性质数据.....	142	4.1. 六氰合铁(Ⅲ)酸及其盐.....	153
1.2.2. 作为溶剂的性质.....	143	4.1.1. 六氰合铁(Ⅲ)酸.....	153
1.2.3. 吸附性.....	143	4.1.2. 亚铁氰化钾.....	153
1.3. 化学性质.....	143	4.1.3. 亚铁氰化钠.....	153
1.3.1. 与简单分子的反应.....	143	4.1.4. 其他六氰合铁(Ⅲ)酸盐.....	154
1.3.2. 加成反应.....	143	4.2. 六氰合铁(Ⅲ)酸及其盐.....	155
1.3.3. 聚合反应.....	144	4.2.1. 六氰合铁(Ⅲ)酸.....	155
1.3.4. 其他反应.....	144	4.2.2. 铁氰化钾.....	155
1.4. 生产方法.....	144	4.2.3. 铁氰化钠.....	156
1.4.1. 甲酰胺法.....	144	5. 其他金属氰化物	156
1.4.2. 施瓦尼甘法.....	144	5.1. 氰化亚铜.....	156
1.4.3. BMA 法.....	144	5.2. 氰化锌.....	156
1.4.4. 安氏法.....	145	5.3. 氰化银.....	156
1.5. 经济概况.....	145	5.4. 氰化亚金.....	156
1.6. 用途.....	146	5.5. 氰化汞.....	157
2. 碱金属氰化物	146	5.6. 氰化镍.....	157
2.1. 氰化钠.....	146	5.7. 氰化铜.....	157
2.1.1. 物理性质.....	147	5.8. 其他.....	157
2.1.2. 化学性质.....	147	6. 氰	158
2.1.3. 生产方法.....	148	6.1. 性质.....	158
2.1.4. 产品规格.....	149	6.2. 生产方法.....	158
2.1.5. 经济概况.....	149	6.3. 用途.....	159
2.1.6. 用途.....	150	7. 分析方法	159
2.2. 氰化钾.....	150	7.1. 定性鉴别和样品处理.....	159
2.2.1. 物理性质.....	150	7.2. 硝酸银滴定法.....	159
2.2.2. 化学性质.....	150	7.3. 光度法.....	159
2.2.3. 生产方法.....	151	7.4. 电化学分析法.....	159
2.2.4. 产品规格.....	151	7.5. 色谱法.....	159
2.2.5. 用途.....	151	8. 毒性、环境保护和生产安全	160
2.3. 氰化锂、氰化铷和氰化铯.....	152	8.1. 毒性.....	160
3. 碱土金属氰化物	152	8.2. 环境卫生及检测.....	160

8.3.	废液处理	160
8.4.	贮运及生产安全	161

参考文献	161
------------	-----

含有氰基—C≡N 的化合物统称为氰化物。最简单的氰化物是氰 (CN)₂ 和氰化氢 (氢氰酸) HCN。金属的氰化物和卤化物相像,有简单氰化物,如氰化钾 KCN,氰化钠 NaCN 等;又有配位氰化物 (络氰化物),如亚铁氰化钾 K₄Fe(CN)₆·3H₂O、铁氰化钾 K₃Fe(CN)₆ 等。

有机氰化物称为腈,通式为 R—C≡N。

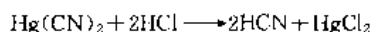
1. 氰化氢

1.1. 概述

氰化氢 (hydrogen cyanide) [74-90-8], 又称氢氰酸 (hydrocyanic acid), HCN, 分子量 27.03, 无色透明的低沸点液体, 苦杏仁味, 剧毒。

HCN 广泛存在于自然界。1970 年鲍尔等发现星际间有 CN 存在。1971 年斯奈德等在宇宙空间发现了 HCN^[1]。后来, 学者们对木星大气中 HCN 的形成进行过研究^[2], 认为 HCN 是由非生物途径合成生物有机物的一种重要先驱体, 对生命起源有着十分重要的作用^[3]。在一些植物中, 如苦杏仁、白果、木薯、高粱等含有一定量的含氰糖甙, 它们经水解后释放出 HCN。土壤中也普遍含有氰化物^[4]。

人们对氰化物的研究始于 18 世纪初。1782 年 Scheele 蒸馏铁氰配合物普鲁士蓝得到 HCN 的稀溶液。1815 年, 盖-吕萨克 (Gay-Lussac) 用盐酸分解氰化汞, 制得纯 HCN。



19 世纪末, Hofmann 在无水磷酸中蒸馏甲酰胺时得到了大量的 HCN。其后, 德国巴斯夫 (BASF) 公司在此化学反应的基础上, 开发了以一氧化碳和氨为原料的合成法, 即甲酰胺法。1935 年, L. Andrussov 发明了甲烷氨氧化法并以其名称称之为安氏法。美国氰胺公司、杜邦公司等采用此法相继建立了万吨级生产装置。安氏法的工业化, 对世界 HCN 工业的发展起到了重大的作用。到 20 世纪 50 年代, HCN 已由早期的从甜菜糖残余物和从焦炉气回收制造而发展为用轻质烃和氨作原料的大规模工业化生产。其产量的一半以上用于合成丙烯腈。

1960 年美国标准石油公司 (Standard Oil Co.) 开发成功以丙烯氨氧化法生产丙烯腈的新方法, 称为 Sohio 法, 该法副产 HCN 10% 左右。1967 年以后, 所有丙烯腈生产厂基本上都采用该法生产。随着聚丙烯腈纤维工业

的发展, 副产 HCN 量随之增加, 1985 年其产量大致占 HCN 总产量的 29% 左右。近年来, 由于聚丙烯腈纤维工业发展速度停滞, 而 HCN 应用领域在扩大, 因此又建立了一些合成法 HCN 生产装置, 副产 HCN 所占比例下降到 24% 左右。1992 年世界 HCN 总生产能力达 1200kt。

中国在 60 年代以前, 采用氨钠法和氰熔体法生产的氰化钠与硫酸反应发生 HCN。其后, 对安氏法和轻油裂解法进行了研究并建立了多套千吨级生产装置。随着石油化学工业的发展, 合成丙烯腈副产的 HCN 也不断增多。1993 年中国 HCN 总生产能力约 49kt 左右, 其中副产法约占 42%。

1.2. 物理性质

1.2.1. 物理性质数据

HCN 在常压下于 -13.24℃ 冻结成固体, 25.7℃ 沸腾为气体, 上述两温度之间为液体。3 种状态的 HCN, 分子间都由氢键缔合着。

HCN 的物理性质见表 1。

表 1 HCN 的物理性质

项 目	数 值
熔点, °C	-13.24
三相点, °C	-13.32
沸点, °C	25.70
密度 (液态), g/cm ³	
0°C	0.7150
10°C	0.7017
20°C	0.6884
密度 (水溶液, 18°C), g/cm ³	
10.04% HCN	0.9838
20.29% HCN	0.9578
60.23% HCN	0.829
蒸气压, kPa	
-29.5°C	6.679
0°C	35.24
27.2°C	107.6
蒸气密度 (31°C), g/cm ³	0.947
表面张力 (20°C), mN/m	19.68
比热容, J/(g·K)	
-33.1°C	2.2

续表

项 目	数 值
16.9℃	2.6
27℃	1.3
粘度, mPa·s	
0.5℃	0.2402
5℃	0.2323
10.8℃	0.2160
15.1℃	0.2112
20.2℃	0.2014
熔化热 (-14℃), kJ/mol	7.1×10^3
生成热, kJ/mol	
气体	-128.6
液体 (18℃, 100kPa)	-10.1
燃烧热, kJ/mol	667
临界温度, °C	183.5
临界密度, g/ml	0.195
临界压力, MPa	5.4
介电常数	
0℃	158.1
20℃	114.9
电离常数 K_a	1.3×10^{-9}
电导率, S/cm	3.3×10^{-6}
汽化热, kJ/mol	25.2
聚合热, kJ/mol	42.7
摩尔焓(气体 27℃, 100kPa), J/(mol·°C)	202.0
闪点 (闭杯), °C	-17.8
爆炸极限 (100kPa, 20℃), % (体积)	6~41 (空气中)
自燃温度, °C	538
光敏性	对光不敏感
折射率 n_D^{20}	1.2675
焓, kJ/mol	140

1.2.2. 作为溶剂的性质

液体 HCN 呈现出与水相似的溶剂性质, 能溶解多种无机物和有机物, 但对盐的溶解度比水小得多, 例如, 对 KCl 的溶解度仅为水的 1%, 对 KNO₃ 的溶解度为水的 1/30, 能较易溶解碘和锡的卤化物, 对其他无机盐往往能与其反应而溶解, 镉、汞等的卤化物难溶, 五氧化二磷和铬酸等不溶。对中、低级醇、醚、卤化物、胺等有机物都显示出较好的溶解性。尽管液体 HCN 具有溶剂的性质, 但因毒性强, 在碱性介质中易聚合, 故不作为溶剂使用。

1.2.3. 吸附性

HCN 能被活性炭、硅胶和金属吸附。其中活性炭对 HCN 的吸附性最为显著, 被吸附的 HCN 遇水可解吸, 含水 50% 以上的活性炭不再吸附 HCN。活性炭的吸附性

与 pH 有关, 当 pH=5~7 时, 吸附量最大。硅胶和玻璃在物理吸附 HCN 的同时存在化学吸附。HCN 与十分洁净的金属表面和 MgO、Al₂O₃ 等金属氧化物表面也是形成氢键的化学吸附。

1.3. 化学性质

HCN 化学性质活泼。在发生化学反应时, 往往将其变成金属氰化物使用。

1.3.1. 与简单分子的反应

HCN 在不同条件下与氧发生反应, 得到不同的生成物。用金或银、铂等为催化剂^[6~7], 在 300~700℃ 用空气氧化 HCN, 生成氰酸 (HOCN) 和氰 (CN)₂。在室温下, HCN 与辉光放电形成的原子态氧反应, 生成 (CN)₂、NO、H₂O、CO₂^[8]。在一定的温度和压力条件下, HCN 与氧或空气的体积百分比在一定的范围内会发生爆炸反应, 而少量 COCl₂、ClCN 或 CH₃Cl 共存时, 能防止爆炸^[9]。

HCN 和 H₂ 在 250~300℃、铂或镍催化剂存在下反应生成甲胺 (CH₃NH₂)^[8]。金属表面吸附的 HCN 与 H₂ 反应, 生成 NH₃、CH₃NH₂、CH₃CN 等。固体 HCN 在 -190℃ 吸收 H₂, 生成无色透明的 H₃CN。

HCN 能和卤素反应。在 N₂ 气流中, HCN 与 F₂ 反应得到各种氟化物 CF₄、CF₃NF₂、CH₃N₂CF₃、(CF)₃N 等。在氧存在下, HCN 与 F₂ 反应生成 HF、CO、N₂, 同时放出大量的热。HCN 与氯液相反应得到氯氰 (ClCN)^[10,11], 这是生成三嗪的基本路线。气相氯化反应生成氰、氯化氰或氰尿酸^[12,13]。溴溶于无水 HCN 中, 发生剧烈反应放出 HBr, 生成固体 BrCN^[12]。

HCN 与水发生水解反应, 在不同的催化剂和条件下, 生成物分别为 NH₃、HCOOH、(NH₂CO)₂NH^[14]。

在无水 HCN 或溶于乙醚的 HCN 中送入氨气, 得到 NH₄CN 的白色针状结晶, 在气态中 HCN 与 NH₃ 生成 H₃N·HCN 结构的分子化合物^[15]。HCN 在液氨中制得腺嘌呤^[16]。HCN 与 NO₂ 氧化反应生成 C₂N₂^[15]。HCN 和 H₂S 反应制得硫代甲酰胺。HCN 与 H₂O₂ 反应生成草酰胺^[17]。HCN 与高浓硫酸反应很剧烈, 生成物进一步分解得到 SO₂、CO₂ 和氨的衍生物。HCN 和甲醇反应制得二甲基甲酰胺^[18]。HCN 与 NaOH、KOH 和 Ca(OH)₂ 反应分别生成相应的金属氰化物。

1.3.2. 加成反应

HCN 加成在 C=C、C=O、C=N、C≡N 等不饱和键上生成腈。在 C=C 键上引入 HCN 的氢氰化反应, 在 C=O 键上引入 HCN 的氰醇生成反应, 在 C=O 键上引入 HCN 的斯脱利格 (Strecker) 反应, 都是有机合成很多化合物时的重要反应。如用丁二烯和氢氰酸直接氰

化法生产己二腈^[19]。氢氰酸与丙烯腈反应生成丁二腈^[20]。氢氰酸与甲醛反应生成乙醇腈^[21]。氢氰酸与乙醛反应生成乳腈^[22]。氢氰酸与甲醛和氨生成氮川三乙腈^[23-24]。氢氰酸与甲醛和乌洛托品反应可制得亚氨基二乙腈^[25]。氢氰酸与丙酮反应生成丙酮氰醇。烯烃与氢氰酸经由 Ritter 反应得到 *N*-取代酰胺^[26]。氢氰酸和氰反应生成二亚氨基丁二腈^[27]。氢氰酸和甲基异丁基酮与氨反应能生成相应的氨基腈。

1.3.3. 聚合反应

纯 HCN 是稳定的,但混入微量的某些物质或受射线照射,则发生聚合反应^[28]。

当 HCN 中有微量碱性物质,如 NH_3 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 、 NaOH 等存在时,于室温下放置, $\text{C}\equiv\text{C}$ 键聚合,最终生成黑褐色固体氮腈酸。其聚合速度与碱性物质的浓度成正比,且与系统的 pH 值相关联。

HCN 碱性聚合最易生成的齐聚物是四聚体二氨基马来腈^[29],在水溶液系统中聚合时,它占生成物比例的 40% 左右。若使该碱性聚合反应在二甲基甲酰胺和二甲基亚砜等极性非质子溶剂中发生,四聚体的选择性可上升到 60~80%。在 NH_3 存在的系统中,HCN 聚合生成焦油状高聚物和腺嘌呤、咪唑类杂环化合物^[30]。

在酸性物质存在下,HCN 以 $\text{C}-\text{N}$ 键聚合,经过倍半化合物的形成和分解两个阶段,最终生成三聚体三嗪。最具代表性的反应,是将 HCN 溶在冰醋酸和乙醚中,低温通入 HCl ,生成白色结晶氢氰酸倍半氯化物 $2\text{HCN}\cdot 3\text{HCl}$,再使之分解得到 1,3,5-三嗪^[31]。

1.3.4. 其他反应

HCN 与硼的卤化物或金属卤化物反应,得到分子化合物,如 $\text{HCN}\cdot\text{BF}_3$ 、 $\text{HCN}\cdot\text{BCl}_3$ 、 $3\text{HCN}\cdot\text{ZnCl}_2$ 、 $2\text{HCN}\cdot\text{AlCl}_3$ 等。

HCN 能与很多金属形成金属氰化物或配位化合物。

在有机化合物的合成中,利用 CN^- 的特性,进行许多重要化学反应^[32],例如,引入 CN^- 以生成含氰基的化合物;作为羧酸衍生物醛、酮、胺等中间体的合成;利用氰基的强吸电子性以活化氰基 α 位的 $\text{C}-\text{H}$ 键,或使 $\text{C}-\text{C}$ 键延长合成丙二酸酯或芳香化合物;作为含氮杂环化合物合成的一个手段。

在腈类合成中,用氰基作置换反应^[33],例如:

(1) 活性 $\text{C}-\text{H}$ 的置换 即用 CN^- 置换活化了碳原子上的氢。是将活性次甲基化合物等氰化所采用的方法;

(2) $\text{C}-\text{X}$ (卤素) 的置换 即卤代烷的氰化反应;

(3) 芳香族胺的置换 以合成芳香族腈;

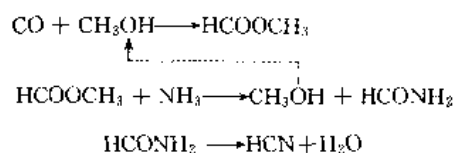
(4) 其他基团的置换 如和无机酸酯(如磷酸酯)的氰化反应、氰化酰基脱羧反应和杂环中氮的氰化反应

等。

1.4. 生产方法

1.4.1. 甲酰胺法

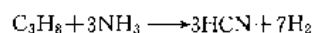
最早的 HCN 工业生产方法是以一氧化碳、氨为原料,经 3 步反应制得 HCN^[34]。



由于第一、二步反应压力高,设备和操作费用大,未能得到发展。到 80 年代 BASF 公司在减压和 450~590℃ 条件下,以 Al_2O_3 为基础的硅铝酸盐为催化剂,甲酰胺被分解成 HCN 和 H_2O ^[35]。产率和选择性分别为 98% 和 95.9%。

1.4.2. 施瓦尼甘法

施瓦尼甘 (Schwanigan) 法是用丙烷(或甲烷)和氨为原料,无催化剂存在下采用石油焦流动床反应器^[36],由插入床内的电极外部供电加热,使反应温度达 1350~1650℃,原料气以 0.1~0.5s 的接触时间通过反应器,反应如下:



以丙烷为原料,产率高达 90% (以碳计),副产 H_2 可以综合利用,未反应的氨只有 0.3% 左右,可不必回收,能耗高,每生成 1kg HCN 耗电 6kW·h 左右,世界上只有几套生产装置。

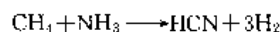
中国在 20 世纪 70 年代开发了轻油裂解法^[37],以轻油和氨为原料,将雾化后的轻油与氨混合预热,通入沸腾床反应器,使炉内石油焦粒热载体沸腾,用氮气密封防止氧化,由插入床层的电极加热,在 1450℃ 左右发生反应。



该法的反应器系统与施瓦尼甘法相似。出口气中含 HCN 15% 左右, H_2 可回收利用。中国约有 10 家工厂采用该法。

1.4.3. BMA 法^[38]

BMA 法 (Degussa 法) 以甲烷和氨为原料,铂为催化剂。反应器由 8 个炉子组成,各炉中装有 13 根氧化铝管,铂催化剂衬于管内,管外用 CH_4 和 H_2 混合气燃烧供热到 1400~1500℃,发生如下反应:



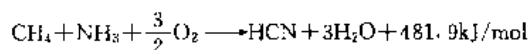
生成气中含 HCN 23%、 H_2 70%,此外有 2~3% 的

NH_3 、1~2% CH_4 和 1% N_2 。该法 HCN 产率为 83~85% (以 NH_3 计), 副产氢可供利用, 但因供热量大, 反应炉的结构和耐高温材质要求严格。

80 年代以来在反应器结构和催化剂等方面有多篇专利文献报道^[39~43]。

1.4.4. 安氏法^[44~46]

安氏 (Andrussow) 法以甲烷、氨和空气为原料, 铂铑合金为催化剂, 按下式合成 HCN:



催化剂是 90%Pt、10%Rh 的丝网, 固定于反应器中^[47]。由于上式为强放热反应, 网上温度可达 1100~1200℃。氨不循环的安氏法流程见图 1。

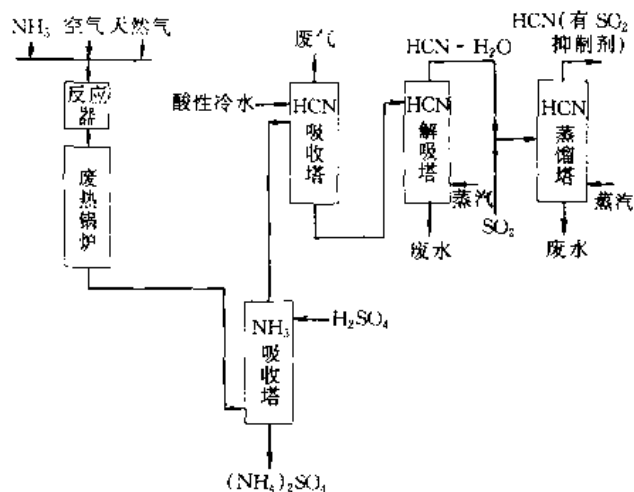


图 1 氨不循环的安氏法流程

原料天然气经净化, 除去硫化物和 C_2 以上的高级烃, 按氨: 甲烷: 空气 = 1: (1.0~1.2): (6.4~6.8) 的比例, 经混合后, 送入反应器, 在催化剂作用下, 甲烷和氨氧化生成 HCN, 生成气通过废热锅炉迅速冷却到 400℃ 以下, 然后进入氨吸收塔, 用硫酸吸收未反应的氨后, 再进入 HCN 吸收塔, 用低温水吸收 HCN, 然后经解吸、蒸馏得纯度为 99.5% 的 HCN。

此外, 还有一种方法是将氨回收循环至反应器作为原料, 其流程如图 2 所示。

在氨吸收塔中用磷酸二铵溶液在 60~80℃ 与剩余氨反应, 生成磷酸二铵, 在解吸塔中用蒸汽加热解吸出 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, 经蒸馏得到氨气循环至反应器作原料, 出解吸塔的磷酸二铵返回氨吸收塔循环使用^[48,49]。

该法 HCN 转化率和产率受原料纯度、预热温度、反

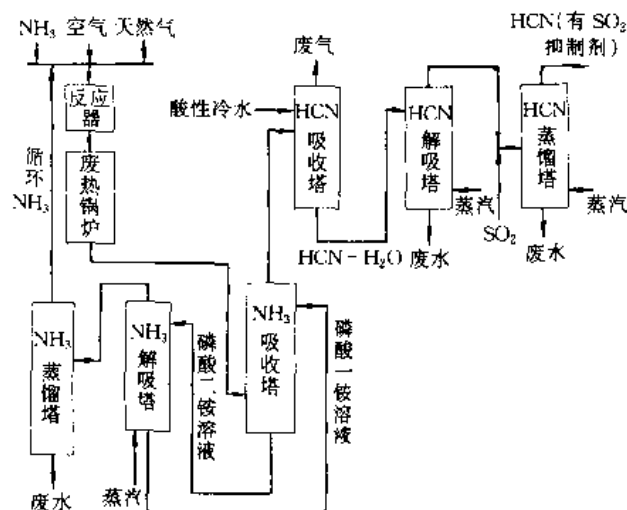


图 2 氨循环的安氏法流程

应器结构、原料配比、接触时间、催化剂、生成气骤冷时间、骤冷器结构和材质等因素的影响。其中, 控制 NH_3 和 HCN 的分解是此法的一个关键, 同时要防止 HCN 在生产过程中聚合。

合成工艺中的热能回收十分重要。生产 1kg HCN 可回收 5kg 低压蒸汽。

一套采用硫酸回收剩余氨的流程, HCN 产率为 50~55% (以氨计), 月生产 500t 的装置, 生产 1tHCN 的消耗定额和副产品量见表 2^[50]。

表 2 1tHCN 的消耗定额及副产品量

项 目	数 量
氨, kg	980~1000
天然气, m ³	1580~1620
硫酸 (72%), kg	580~660
电, kW·h	710~800 (2556~2880MJ)
冷却水, t	200~300
锅炉给水, t	11~12
副产硫酸铵, kg	600~800
产生蒸汽, t	4.5~6.5

目前用安氏法的占 93% 以上, 装置的生产能力一般都在 10kt/a 以上。中国用此法生产 HCN 的总能力约 5.7kt/a, 最大装置的能力 1.5kt/a。

除上述工业生产方法外, 正在研究用甲醇或乙醇为原料的氨氧化法制取 HCN^[51~64]。

1.5. 经济概况^[65,66]

目前, 美国、西欧、日本共 33 家公司 42 套 HCN 装

置的总生产能力约1200kt,其中合成法占74%,副产占26%。1992年美国、西欧、日本占总生产能力的百分比分别为62%、29.95%和8.05%。

美国HCN总生产能力中,合成法占78%,副产回收占22%。合成法均采用安氏法生产。

西欧HCN总生产能力中,合成法占78%,副产回收占22%。合成法生产装置中,安氏法占合成法总生产能力的85%。

日本HCN总生产能力中,合成法占49%左右,副产占51%左右。合成法均采用安氏法。

中国HCN的生产能力^[76-78]约49kt^[87-89],生产厂家有大庆石化总厂等22家。其中轻油裂解法10套装置,总生产能力约22.5kt,大多用于生产氰化钠;安氏法6套装置,总生产能力5.7kt,后续产品为氰化钠、黄血盐钠(钾)和少量精细化学品;6套丙烯腈装置副产HCN的总能力约21kt,主要用于生产氰化钠和丙酮氰醇。

由于HCN不便贮运,一般很少直接作为商品而往往以中间体加工成衍生物出售。

美国HCN按99.5%液体、槽车灌装的工厂价格,1991年为132.27美分/kg。1992年西欧为1.28美元/kg。日本1992年初约为1美元/kg。1992年1季度作为熏蒸剂的HCN价格为13000日元/kg,它包括了危险品运输的高额保险费在内。

1.6. 用途^[65]

HCN的主要用途是制造如下产品的原料。

(1) 己二腈 己二腈^[111-69-3]是尼龙66等的重要中间体,也是生产聚氨酯橡胶的加硫促进剂和防腐剂的中间原料。70年代杜邦公司开发了丁二烯直接氰化法生产己二腈的新方法,由于工艺先进、技术经济指标合理等优势,所以使HCN在合成己二腈方面的用量迅速增长。美国用于生产己二腈的HCN占HCN总消费中的38%,居消费分配中第一位。西欧25%的HCN用于生产己二腈,占消费分配中的第二位。

(2) 丙酮氰醇 氢氰酸与丙酮反应生成丙酮氰醇^[75-86-5],后者可进一步生成甲基丙烯酸系列产品,除用于生产有机玻璃外,还可作为共聚单体,用于制造其他树脂,也可用来制造涂料、胶粘剂、润滑剂、皮革和纺织品的整理剂、乳化剂、上光剂和防锈剂等。其用量大,1991年主要地区共有349ktHCN用于生产丙酮氰醇,占HCN总消费量的37%,居于首位。

(3) 氰化钠 1991年美国、西欧、日本用于生产NaCN的HCN,分别占总消费量中的11%,21%,17%,均居于第二位。

(4) 蛋氨酸 蛋氨酸(甲硫基丁氨酸)^[59-51-8]是由甲硫醇、丙烯醛、氢氰酸为原料生产的^[70,71],它是最重要的氨基酸饲料添加剂。1991年美国约5%、西欧约

7%的HCN量用于生产蛋氨酸和蛋氨酸羟基类似物。

(5) 氰尿酸氯 由氢氰酸和氯气制得氯氰,氯氰聚合得氰尿酸氯(2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪)^[108-77-0]。它的主要用途是制三嗪除草剂,也用来制活性染料和荧光增白剂,以及用于合成树脂、医药、表面活性剂和橡胶加硫促进剂等。

(6) 螯合剂 由胺、甲醛和氢氰酸为原料,生成氰甲基中间体,再经水解则制得氨基酸类螯合剂,主要有乙二胺四乙酸(EDTA)^[60-00-4]、二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)^[67-43-6]、羟乙基乙二胺三乙酸(HEDTA)^[150-39-0]。这类螯合剂,应用范围广泛,主要是印染、纺织等工业水处理,彩色胶片冲洗液,肥皂和洗涤剂配方,痕量物质的分离与富集,以及金属清洗等。

(7) 氮川三乙酸 由氨、甲醛和氢氰酸为原料生产氮川三乙酸(NTA)^[139-13-9]或其钠盐。该产品的主要用途是作为代替含磷化合物用作合成洗涤剂或洗衣粉的组分。

(8) 其他用途 HCN还用作其他一些有机、无机产品的原料,其中消耗HCN量较多的有亚氨基二乙酸(IDA)^[142-73-4],它是除草剂草甘膦的原料,1991年美国估计消耗16ktHCN用于生产IDA。其次是HCN用于生产乳酸^[50-21-5]、叔丁胺^[75-64-9]、氰化钾、氰乙酸酯类、氨基腈类和布洛芬等。美国HCN的新消耗领域是生产异佛尔酮二异氰酸酯^[4098-71-9]。

1991年主要地区HCN的用途和消费量见表3。

表3 1991年主要地区HCN的用途和消费量, kt

项 目	美国	西欧	日本
己二腈	191	85	
丙酮氰醇	168	126	52
氰化钠	56	71	4
螯合剂 ^①	26	11	
蛋氨酸和类似物	23	23	
氰尿酸氯	18	17	2
其他	25	11	14
总计	507	344	82

① 包括次氨基三乙酸及其钠盐。

中国的HCN消费量与其他主要国家和地区相比,数量较小,用途分配也有差异。中国HCN消费中的第一位是生产氰化钠,其次是丙酮氰醇。

2. 碱金属氰化物

2.1. 氰化钠

氰化钠^[143-33-9]NaCN,俗名山奈,分子量49.01。

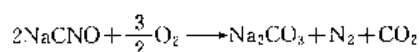
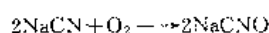
2.1.1. 物理性质

氰化钠在水中的溶解度见图 3，物理性质见表 4。

2.1.2. 化学性质

氰化钠在干燥的二氧化碳气中加热，仅能熔融而几乎不发生分解反应。但在有蒸汽和二氧化碳存在的条件下，加热到熔点以下 100℃ 时，则呈现黑褐色，系分解出的 HCN 发生聚合反应所致。

氰化钠在空气中加热，在有微量铁或镍的氧化物存在时，会迅速发生氧化反应，生成氰酸盐，经进一步氧化后最终生成碳酸盐。

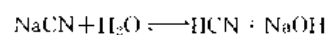


钢铁在 NaCN 熔浴中淬火，就是基于上述反应，将活泼的碳和氮渗入钢铁表面，一般将此过程称为渗碳、渗氮工艺。

在水溶液中氰化钠被氧化剂如高锰酸钾或次氯酸氧化成氰酸钠。而熔融的氰化钠与强氧化剂（如硝酸盐或氯

酸盐）反应，会发生爆炸。

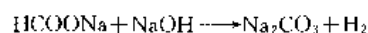
氰化钠的水溶液在室温下缓慢发生可逆的水解反应。



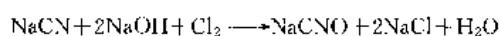
当温度 $\geq 50^\circ\text{C}$ 时，发生不可逆水解反应生成甲酸钠并放出氨。



如果在 NaCN 水溶液中有 NaOH 存在时，则产生如下反应：



氰化钠在碱性（pH=9）溶液中与氯反应，CN⁻ 被破坏，最终生成无毒物。



工业上处理氰化物废水所采用的碱性氯化法，即以此反应为基础。

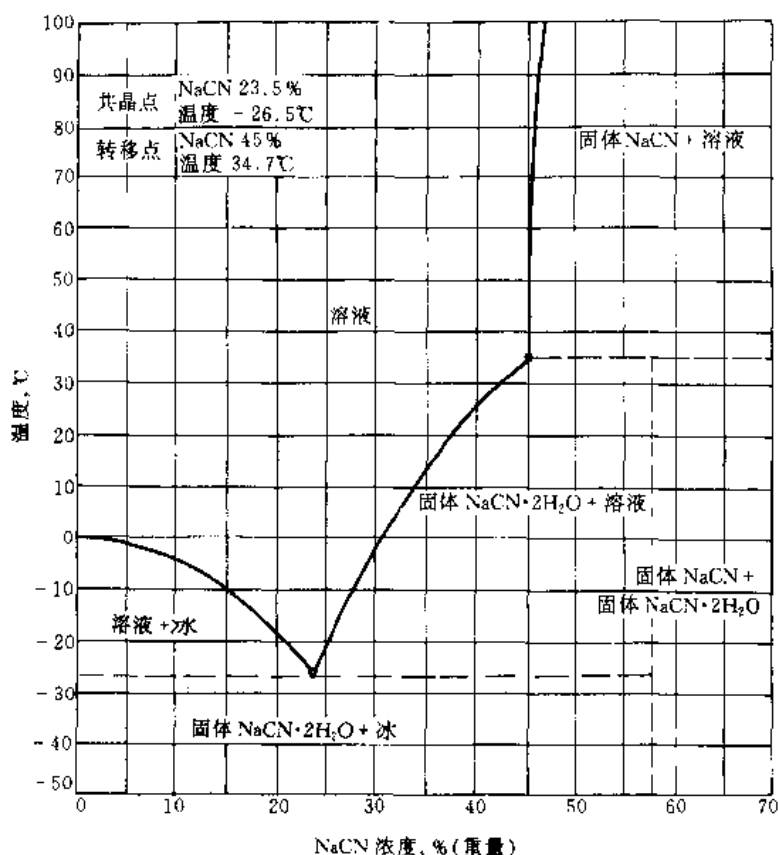
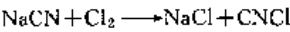


图 3 氰化钠在水中的溶解度

表 4 氰化钠的物理性质^[72]

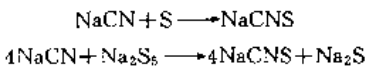
项 目	数 值
密度, g/cm ³	
立方晶系	1.60
斜方晶系	1.62~1.624
熔融 (700℃)	1.22 (近似)
熔点,℃	
含量 100%	563.7 (±1)
含量 98%	560
沸点,℃	1500
蒸气压, kPa	
800℃	0.1013
900℃	0.4452
1000℃	1.652
1100℃	4.799
1200℃	11.9
1300℃	27.2
1360℃	41.8
比热容 (25~72℃), J/(g·K)	1.38
熔化热, J/g	314
汽化热, J/g	3190
生成热, kJ/mol	-89.9
溶解热, kJ/mol	1.51
水解常数 (25℃)	2.51×10^{-5}
粘度 [26% (重量) NaCN·H ₂ O, 30℃]	4
mPa·s	

氰化钠水溶液与氯气在较低的 pH 值下反应, 生成氰化氯。

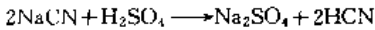


与溴或碘也发生类似反应, 分别生成溴化氰或碘化氰。

氰化钠与硫或多硫化物熔融时生成硫氰酸钠。将氰化钠溶液与硫或多硫化物加热至沸腾也生成硫氰酸钠。



氰化钠与酸反应生成氢氰酸。

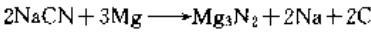


与酸性盐如氯化铝溶液反应, 也放出 HCN。空气中的二氧化碳也会缓慢地从氰化钠中置换出氢氰酸。

氰化钠和氢氧化钠在无水和氧的条件下加热, 于 500℃ 以上发生反应, 生成碳酸钠、氰氨基钠 [20611-81-8]、氧化钠和氢气。

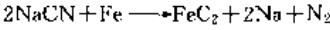
在惰性气体中, 粉状镁和无水氰化钠加热, 氰化钠分

解生成氮化镁 Mg_3N_2 [12057-71-5]、金属钠。

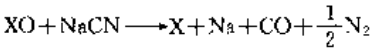


铍、钙、硼、铝和镉都能发生类似反应。

氰化钠与铁粉在减压下加热到 600℃, 氰化钠被还原, 其反应如下:

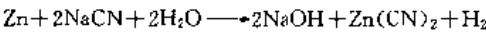


氰化钠与许多金属氧化物如铅、锡、锰或铜的氧化物, 在 560~750℃ 和减压下, 发生如下反应:

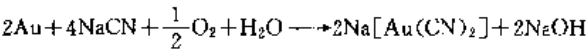


其中 X 代表金属。

铁、锌、镍、铜、钴、银、镉等金属溶于氰化钠溶液, 生成相应的氰化物。

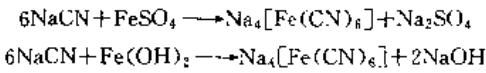


氰化钠溶液在氧的存在下, 能溶解金和银等贵金属, 生成配位化合物。



MacArthur 法从低品位金、银矿石中萃取金、银, 即是按此反应先将金、银生成含氰配合物, 再用廉价的锌粉将其沉淀出来。

氰化钠溶液与亚铁盐或新沉淀的氢氧化亚铁反应, 生成亚铁氰化物。

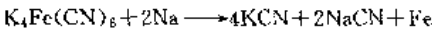


氰化钠还能进行许多有机化学反应。如氰化钠与甲醛、乙二胺反应生成 EDTA 钠盐; 与甲醛反应生成乙醇腈; 与氯化苄反应生成苯乙腈; 与氯乙酸反应生成氰乙酸等。

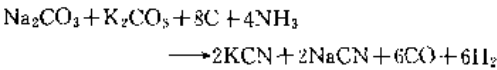
2.1.3. 生产方法

氰化钠最早由 Rodgers 法制得, 是用普鲁士蓝和碳酸钠共热熔融, 冷却后用乙醇萃取得到氰化钠。

1876 年 Erlenmeyer 法工业化, 它取代了 Rodgers 法, 其反应如下:

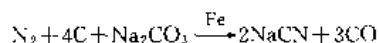


1891 年 Beilby 法工业化, 该法以碳酸钾和碳酸钠的混合物与碳和氨反应, 得到的产品为氰化钾和氰化钠的混合物。



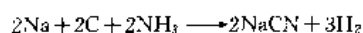
19 世纪 20 年代中期布哈法先后在美国、荷兰等国

工业生产。该法以氮气、木炭、碳酸钠为原料、铁为催化剂，反应如下：

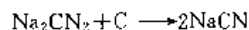
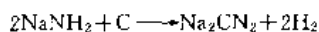


反应温度为 800~1100℃，反应产物用液氨浸取，再经过滤、浓缩、结晶得产品氰化钠。该法原料易得，能耗不太高，但操作非常困难，生产规模较小，1947 年以后已停止用该法生产。

1900 年开发了用金属钠、氨、碳为原料的卡斯特纳 (Castner) 法，亦称氨钠法，总反应式为：

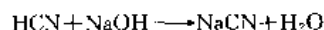


该反应过程首先由钠和氨生成氨基钠，氨基钠和碳生成氰氨基钠，氰氨基钠再和碳反应得到氰化钠。



上述 3 步反应在同一反应器内完成，生产过程简单，可以直接制得纯度为 98% 左右的氰化钠产品，副产物氨的纯度也高，可回收利用。该法从 20 世纪初到 60 年代，为各国普遍采用。但该法的产率较低，以钠和氨计生成氰化钠的产率为 90% 左右。以碳计产率更低，生产成本较高，所以在 60 年代后期该法在各国逐渐被淘汰。中国目前仍有用该法生产氰化钠的装置在运转。

目前，世界上工业生产氰化钠的方法，普遍采用中和法，亦称湿法。用 HCN 和 NaOH 为原料。



一般的工艺流程是将气态或液态 HCN 与 50% 左右的 NaOH 溶液反应，生成 NaCN 溶液经蒸发、结晶、干燥、成型得到产品。

原料杂质会直接影响产品的纯度，并且还会给氰化钠的结晶及其后面的工序带来麻烦。因此对 HCN 和 NaOH 的质量都要求较高。大多数工厂是使用经分离、精馏的高含量 HCN。如用 NaOH 溶液直接与安氏法制 HCN 的反应气进行反应，就会同时生成碳酸钠和甲酸钠，而导致氰化钠产品纯度不高，干燥后产品含量最多达 96% 左右。轻油裂解法制 HCN 的反应气，直接用 NaOH 溶液吸收，最终得到的固体氰化钠含量最多达 95% 左右。德国采用 NaOH 溶液直接吸收 BMA 法制 HCN 的反应气，生成的氰化钠溶液在一个结晶器中加热蒸发并生成结晶，最终可制得含量达 99% 的氰化钠^[73]。对原料氰化钠要求杂质含量低，特别是铁含量。如铁含量较高，不仅影响结晶，而且还会使固体氰化钠块、颗粒的机械强度大大降低。为了制得高纯度的氰化钠，一般要求使用离子膜法烧碱。

各工序工艺条件的严格控制是得到优质产品的关键。

中和法制氰化钠在工艺和设备改进等方面，陆续有专利文献报道。例如，将氢氧化钠水溶液喷成雾状与 HCN 在 179℃ 反应，从气相中分离出氰化钠湿粒子，干燥后纯度为 98.7%，特别适用于连续化生产^[74]。用 99% 的 HCN、50% 的 NaOH 水溶液和含 2.4% 氢氧化钠的母液，在一个混合器中混合，HCN 沿混合器管段上的 4 个点加入，在各添加点氰化钠浓度变化为 15~35%，连续化生成的氰化钠经后加工可制得含 NaCN 98.4%，HCOONa 0.7%、H₂O 0.20% 和其他组分 0.7%（均以重量计）的产品^[75]。用连续化制氰化钠溶液的管式中和反应器，HCN 进料速度 3~7m/s，进料点 ≥ 1，管内用部分氰化钠溶液和氢氧化钠溶液（体积比 ≥ 3:1）进行循环，连续制得氰化钠溶液。该法可减少污染、设备投资低^[76]。含有 CO、CO₂ 和 H₂O 的 HCN 合成气，用氢氧化钠水溶液直接吸收，在蒸发结晶器中生成氰化钠结晶淤浆，不另加辅助设备可除去碳酸钠杂质，经后加工制得固体氰化钠^[77]。使用平均粒度大于 2.5mm、松度 0.1~0.4cm³/g 的碳酸钠粒子，与含 5~30%（体积）HCN 的气体在 200~500℃ 下反应直接制得固体氰化钠^[78]。控制氰化钠的结晶温度，使其生成氰化钠二水合物结晶体，然后经二段干燥，得到纯度 ≥ 96% 的氰化钠^[79]。采用 N₂ 作为液体 HCN 的载气、母液循环、废气处理等综合措施，以提高产品纯度和收率，并减少环境污染^[80]。

2.1.4. 产品规格

中国 NaCN 产品规格见表 5^[81]。世界部分国家和公司氰化钠产品规格见表 6。

表 5 中国氰化钠产品规格

指标名称	指 标				
	固 体			溶 液	
	优级品	等品	合格品	等品	合格品
NaCN 含量, % ≥	97.0	94.0	86.0	30.0	30.0
NaOH 含量, % ≤	0.5	1.0	1.5	1.3	1.6
Na ₂ CO ₃ 含量 % ≤	1.0	3.0	4.0	1.3	1.6
水分, % ≤	1.0	2.0			
水不溶物, % ≤	0.05	0.1	0.20		

2.1.5. 经济概况^[85]

从 1985 年开始，由于氰化钠市场供不应求，世界各主要生产厂家迅速扩产或新建生产装置，使氰化钠生产能力迅速增加。目前北美氰化钠总生产能力已达 227kt 以上^[83]，西欧氰化钠总生产能力为 192kt，其中液体氰

表 6 部分国家和公司氰化钠产品规格^[82]

指标名称	指 标					
	HS 622—1987	ISOCT 8464—79		日本三井东压株式会社标准 (1982 年)		意大利 Montedison 公司 (1983 年)
		特级	1 级	甲	乙	
NaCN 含量, %	97.0	97.0	88.0	97.0	98.0	99±0.2
NaOH, %		0.5	1.0	1.0	0.004	0.7
Na ₂ CO ₃ , %		1.0	1.4	1.0	0.42	0.9
NaCl (以 Cl 计), %	0.05					0.03
HCOONa, %						0.35
水不溶物, %	0.01	0.05	0.2			0.01
硫化物 (以 S 计), %	0.005					
水分, %		1.0	5.0			0.1

化钠生产能力为 77kt。美国 1991 年生产氰化钠 100kt, 西欧 1991 年生产氰化钠约 127kt, 其中, 固体氰化钠的 80% 出口, 液体氰化钠运输在 400km 内才经济, 所以全部在欧洲消费。日本 1991 年生产氰化钠约 25kt, 产品大多数出口。

中国氰化钠生产能力约 58kt^[88], 大部分为液体氰化钠。近几年来氰化钠的产量及进出口贸易情况见表 7^[84~91]。

表 7 中国氰化钠产量及贸易

年份	产量, t	进口		出口	
		数量, t	金额 万美元	数量, t	金额 万美元
1985	13981	2370	281	189	17
1986	13430	4921	519	246	25
1987	21460	6809	824	232	25
1988		5998	975	161	21
1989		3790	859	448	88
1990		7643	1489	170	36
1991		7785	931	152	61
1992		12947	1319		

2.1.6. 用 途

氰化钠是一种重要的无机化工原料, 主要用于选矿、冶金、电镀和化工行业。选矿是氰化钠的最大市场^[92], 用来提取金、银等贵金属, 其次是用于泡沫浮选硫化物矿, 以及对浓缩后的无机物进行精制。在冶金行业, 氰化钠用于金属表面热处理, 将活泼的碳和氮渗入金属表面。电镀行业用氰化钠作电镀液组分, 主要用于锌、铜、镉、以及金、银、合金等的电镀。氰化钠用作化工原料, 生产亚铁

氰化钠、苯乙腈、硫氰酸盐、对氯氰苯等, 这些产品都是医药、农药、染料等的中间体。也用来生产氰尿酸、螯合剂。氰化钠还用于生产腈、异腈、腈基脂肪酸、苯基甘氨酸和重金属氰化物。氰化钠与葡萄糖水合物反应制葡萄糖酸盐^[93]。用氰化钠处理木材碎片可提高纸浆产量^[94]。

2.2. 氰化钾

氰化钾 [151-50-8] KCN, 分子量 65.19。

2.2.1. 物理性质

氰化钾是一种白色结晶, 易潮解, 在空气中吸收水分和二氧化碳, 逐渐分解放出 HCN。易溶于水、甲酰胺、羟胺、甘油, 微溶于液氨、甲醇、乙醇。氰化钾的物理性质见表 8。

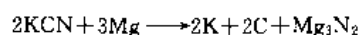
2.2.2. 化学性质

干燥的氰化钾在密闭的容器中性质稳定, 可保存多年。

氰化钾在氧或易被还原的氧化物如二氧化铅、二氧化锡、二氧化锰等存在下加热, 以及在水溶液中与次氯酸盐或过氧化氢反应, 易被氧化成氰酸钾。

在氧存在下, 大多数金属可溶于氰化钾水溶液, 形成配位化合物。

在镁粉存在下, 隔绝空气加热氰化钾, 它被还原成金属钾和碳, 并生成镁的氮化物。

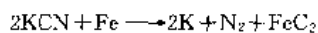


铍、钙、硼、铝与镁一样, 与氰化钾发生上述化学反应。

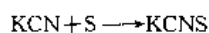
铁粉与氰化钾的混合物, 在减压下加热到 600℃, 生成钾、氮和碳化物。

表 8 氰化钾的物理性质^[95]

项 目	数 值
密度, g/cm ³	
20℃立方晶系	1.553
25℃立方晶系	1.56
-60℃正交晶系	1.62
熔点,℃	
含量 100%	634.5
含量 96.05%	622
晶格能, J/mol	6.55×10^5
比热容 (25~72℃), J/(g·K)	1.01
熔融热, J/mol	14.7×10^3
生成热 ΔH_f° , J/mol	-113×10^3
溶解热, J/mol	11.7×10^3
水解常数 (25℃)	2.54×10^{-5}
溶解度 ^[96]	
冷水中, g/100gH ₂ O	50
热水中, g/100gH ₂ O	100
19.5℃, g/100g 甲醇	4.91
19.5℃, g/100g 乙醇	0.88
-33℃, g/100g 液氨	4.54 ^[97]
电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	
0.25mol/L 溶液	70
0.5mol/L 溶液	15
1.0mol/L 溶液	10
2.0mol/L 溶液	5



氰化钾与硫或硫化物熔融, 以及氰化钾水溶液与硫或硫化物加热沸腾时, 反应生成硫氰酸钾。



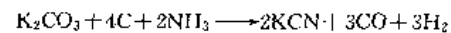
氰化钾水溶液在常温下缓慢水解, 生成氨和甲酸钾,

随着温度升高水解速度加快。

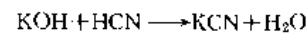
氰化钾与-氯醋酸反应生成氰基乙酸。氰化钾与有机化合物能进行许多反应, 与氰化钠类似。

2.2.3. 生产方法

氰化钾最早用亚铁氰化钾制得。1891 年用碳酸盐与碳和氨反应制造氰化钾和氰化钠的 Beilby 法工业化, 仅用碳酸钾为原料可得氰化钾。



大规模工业生产 HCN 以来, 普遍采用中和法生产氰化钾。



其生产工艺过程与中和法生产氰化钠类似。将 KOH 水溶液与液体 (或气体) HCN 反应, 生成的 KCN 水溶液在 50~60℃ 进行减压蒸发, 浓缩液结晶, 分离出不含结晶水的氰化钾晶体, 再于 200℃ 左右干燥。由于氰化钾晶体粒度较大, 干燥后即可直接以粉状产品出售。为便于贮存、运输, 可再将干燥粉体压制成粒或块状。使用高质量原料、严格控制生产工艺, 可得到含量 98% 以上的氰化钾产品。

2.2.4. 产品规格

部分国家和公司氰化钾产品规格见表 9。

2.2.5. 用 途

氰化钾主要用于电镀、金属表面处理、有机化合物的合成等方面。在电镀方面主要用于工艺品、装饰品一类精致物品的镀银和镀金, 以及镜面镀银等。有特殊要求的金属零件表面热处理渗氮、渗碳。也用于金属表面着色。电解精炼铂时, 用氰化钾作熔浴。

氰化钾与有机化合物能进行许多重要的化学反应,

表 9 部分国家和公司氰化钾产品规格^[98~100]

指标名称	指 标					
	中国企业标准		前苏联 ГОСТ 8465-79		前苏联出口化工产品规格 (1983 年)	意大利 Montepolimeri S.P.A. (1983 年)
	一级品	二级品	一级品	二级品		
外观			白色或浅色颗粒或片状	白色、浅色晶体	白色结晶, 并带有棕色或灰色色调	35×45×16 每块约 25g
氰化钾含量, %	≥ 97 ^①	93 ^①	97	94	94	98
碳酸钾, %	≤ 1.8	2.8	0.5	0.8	0.2	1.0
氢氧化钾, %	≤ 0.8	1.8	0.5	0.7	0.4	0.25
甲酸钾, %	≤					0.1
硫化物 (以 S 计) %	≤		0.003	0.003	0.003	
水不溶物, %	≤ 0.2	0.2				
水分, %	≤ 4.0	5.0	0.8	1.5	0.3	0.2

① 以干品计。

合成一些化学品。一氯醋酸与氰化钾反应,生成氰基乙酸,经水解制得丙二酸。氰基乙酸和丙二酸分别用于合成咖啡因和合成丙二酸二乙酯等。丙二酸二乙酯是制巴比妥酸盐的中间体。氰化钾也用于照相、蚀刻等方面。

2.3. 氰化锂、氰化铷和氰化铯

氰化锂 [2408-36-8] LiCN , 白色或无色结晶, 物理和化学性质与氰化钠和氰化钾相近似。易溶于水, 吸湿性很强, 160°C 熔融, 熔化冷凝后 18°C 时密度 $1.075\text{g}/\text{cm}^3$ 。约 600°C 以下分解成氰氨化物和碳。铁的存在会加速这种分解, 与 10% 的铁在 500°C 下加热 15h, 氰化锂被完全转化成氰氨化锂。氰化锂和氰化银反应生成 $\text{LiAg}(\text{CN})_2$ 。

氰化铷 [19073-56-4] RbCN 和氰化铯 [21159-32-0] CsCN , 颜色、晶形、物理和化学性质与氰化锂相近似。氰化铷不吸湿, 也不溶于醇和醚, 易溶于水。氰化铯强烈吸湿。

这 3 种氰化物均可由 HCN 与相应的金属氢氧化物水溶液反应制得; 也可用氰化钡与相应的金属硫酸盐溶液反应制得。高纯度产品是由相应的金属氢氧化物与无水 HCN 在无水乙醇或乙醚中反应制得。

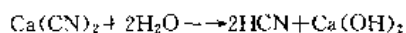
这 3 种氰化物尽管物理、化学性质与氰化钾和氰化钠相近, 但锂、铷、铯的价格较贵, 除特殊反应需要使用之外, 在工业上没有应用。

3. 碱土金属氰化物

3.1. 氰化钙

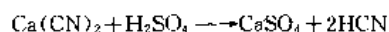
氰化钙 [592 01-8] $\text{Ca}(\text{CN})_2$, 纯品为无色结晶或白色粉末, 工业品则为灰黑色无定形薄片或粉末, 通常称其为黑色氰化物。 350°C 分解, 熔点为 640°C 。溶于水。

氰化钙易水解, 即使在低温下遇水也按下式发生水解反应。

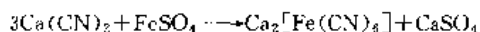


水解速度随温度、浓度的增加而加快, 生成的 HCN 立即聚合而使水溶液呈黄色甚至褐色。干燥的氰化钙在长期贮存中, 随着放置时间的增长, 也会形成褐色固体聚合物。

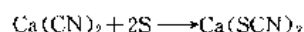
氰化钙被二氧化碳、酸、酸式盐分解, 放出 HCN 。



与亚铁盐反应生成铁氰配合物。



与硫在水介质中反应生成硫氰酸钙。

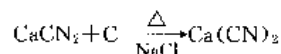


氰化钙加热到 350°C 以上, 分解成氰氨化钙和碳。

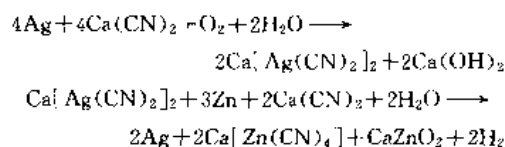


而氰氨化钙与碳在高温下熔融, 又能生成氰化钙。工业上生产氰化钙的方法即以此为基础。

19 世纪初, 德国开展了由氰氨化钙转化为氰化钙的工作。因氰化钙的用途, 特别是用于从矿石中萃取金与氰化钠的作用一样, 而工业氰化钙又是一种混合物, 故对氰化钙的含量都是将其所含 CN^- 以氰化钠折算。德国最初只能得到相当于 17.5% 氰化钠的产品。后来美国氰胺公司直接进行了该法的工业生产开发, 并在 1919 年发展为连续化电炉生产, 经进一步改进后得到了相当于 48~50% 氰化钠的产品。将氰氨化钙和碳粉按一定比例混合, 加入适量氯化钠在电炉中加热到 1100°C 以上, 得到熔融的氰化钙, 迅速冷却即得产品。



氰化钙的主要用途是从矿石中萃取贵金属金、银。将氰化钙加入矿石细粉悬浮液中, 充分搅拌, 在空气存在下, 氰化钙与矿石中的金、银等生成氰基配合物, 再加入锌粉将金、银置换出来。



氰化钙用于矿石泡沫浮选作抑制剂或抑浮剂。还用作熏蒸剂、杀鼠剂, 钢铁淬火, 以及用于生产亚铁氰化物。

3.2. 氰化镁、氰化锶和氰化钡

氰化镁 [4410-56-5] $\text{Mg}(\text{CN})_2$ 。用细粒金属镁与氰化铵在液氨中反应, 生成氰化镁二氨合物, 在真空中加热脱氨, 得到白色固体氰化镁。其性质类似于氰化钙。氰化镁与硝酸银反应可生成配合物 $\text{Mg}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

氰化锶 [52870-08-3] $\text{Sr}(\text{CN})_2$ 和氰化钡 [542-62-1] $\text{Ba}(\text{CN})_2$, 系由氢氧化锶、氢氧化钡分别与 HCN 水溶液反应, 然后在真空中低温蒸发制得。它们的性质稍比氰化钙和氰化镁稳定, 均可生成配合物。

4. 铁氰化物

铁不形成简单氰化物, 所有的铁氰化物都是配位化合物, 常简称配合物。在这类配合物中, 氨基 CN^- 为配位体, 它和金属之间是通过配位共价键结合的。氨基中的碳原子与金属阳离子成键, 氨基为单齿配位体, 但常可起二齿配位体作用。

二价铁的氰化物或三价铁的氰化物，即亚铁氰化物或铁氰化物，按中国化学会无机化学命名原则，将其称之为六氰合铁(Ⅱ)酸盐和六氰合铁(Ⅲ)酸盐。可以把它们的碱金属和碱土金属的衍生物，当作是六氰合铁(Ⅱ)酸 $H_4[Fe(CN)_6]$ 和六氰合铁(Ⅲ)酸 $H_5[Fe(CN)_6]$ 的盐。但是它们的重金属的衍生物并非都是这些酸的单一盐，在阳离子中可以含一种以上金属原子。其他类型的配位化合物，有铁的五氰合物，其中阴离子含 5 个氰基和一个其他的与铁(Ⅱ)或铁(Ⅲ)配位的基团。如亚硝基铁氰化物 $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ 。

4.1. 六氰合铁(Ⅱ)酸及其盐

4.1.1. 六氰合铁(Ⅱ)酸

六氰合铁(Ⅱ)酸(也称亚铁氰酸)[17126-47-5] $H_4[Fe(CN)_6]$ ，白色针状结晶，受空气氧化变成蓝色，溶于水 and 醇，不溶于醚和浓盐酸，在常温 and 干燥下是稳定的，但在溶液中能形成少量的 HCN 并沉积出六氰合铁(Ⅱ)酸铁(Ⅲ)。

将硫酸加入到六氰合铁(Ⅱ)酸钡或六氰合铁(Ⅱ)酸铅中，得到六氰合铁(Ⅱ)酸，过滤掉不溶的硫酸盐，用醚处理此溶液即得六氰合铁(Ⅱ)酸晶体。

4.1.2. 亚铁氰化钾

亚铁氰化钾[六氰合铁(Ⅱ)酸钾三水合物，俗名黄血盐][14459-95-1] $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ，柠檬黄色单斜晶体，相对密度 1.85，加热至 60℃ 开始失去结晶水，70℃ 时得 $K_4[Fe(CN)_6]$ [13943-58-3]。隔绝空气加热生成 KCN，6 个氰基中的两个分解成氮和碳，铁作为一种海绵状物质分出。亚铁氰化钾易溶于水，它在水中的溶解度见表 10。它溶于丙酮，但不溶于醇、醚和液氨。对于它的一般理化数据已有系统的测定^[19]。

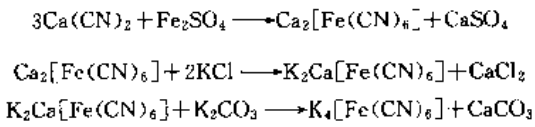
亚铁氰化钾在酸性溶液中能被氧化成铁氰化钾，氧化剂可用 O_2 、 O_3 、 Cl_2 、 Br_2 、 H_2O_2 或 MnO_4^- 等。遇硝酸先生成赤血盐，继而生成 $K_2[Fe(CN)_5NO]$ 。它与碱土

金属的六氰合铁(Ⅱ)酸盐或重金属盐反应，能生成一些微溶或不溶的复盐，如 $K_2Ca[Fe(CN)_6]$ [20219-00-5]、 $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ [14481-39-1] 等。

表 10 亚铁氰化钾在水中的溶解度，g

温 度，℃	数 值
0	12.5
10	17.36
20	22
25	24.0
30	26.0
80	40.1

亚铁氰化钾的工业生产方法，常采用以氰化钙为原料的方法。反应分 3 步进行。



第三步反应亚铁氰化钾钙复盐脱钙是影响总产率及产品质量的重要环节^[102]。

此外，还可采用亚铁氰化钠转化法以及以 NaCN 为原料经复盐的方法^[103]。

亚铁氰化钾的产品质量标准见表 11。

亚铁氰化钾主要用于制造颜料铁蓝、印染氧化助剂、六氰合铁(Ⅲ)酸钾，以及用于医药、冶金工业、作食盐抗结块剂等。

4.1.3. 亚铁氰化钠

亚铁氰化钠[六氰合铁(Ⅱ)酸钠十水合物、俗名黄血盐钠][14434-22-1] $Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 10H_2O$ ，黄色单斜晶体，相对密度 1.458。在室温下轻微风化，加热到 81.7℃ 开始失去结晶水，100℃ 时为无水六氰合铁(Ⅱ)酸钠 $Na_4[Fe(CN)_6]$ [13601-19-9]。隔绝空气加热分解为

表 11 亚铁氰化钾产品质量标准^[104~106]

指 标 名 称	指 标					
	中国国家标准			前苏联标准 ГОСТ		德国迪高沙公司 (1983 年)
	工业级		食品添加剂	6816-79		
	一级品	二级品		特级品	一级品	
外观	黄色结晶	黄色结晶	浅黄色结晶颗粒或粉末			
$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 含量, % \geq	98.5	96.0	98.5	99.0	96.0	99.5
氯化物(Cl 计), % \leq	0.40	0.60	0.40	0.5	0.6	
水不溶物, % \leq	0.03	0.08	0.03	0.01	0.01	
砷, % \leq			0.0001			
密度, g/cm ³						1.85

氰化钠、碳、氮和海绵状的铁。亚铁氰化钠在水中的溶解度见表12。

表12 亚铁氰化钠在水中的溶解度, g

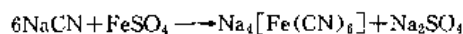
温度, °C	数值
24.9	17.1
34.9	20.58
49.8	26.20
64.7	31.43
79.6	36.85
84.7	38.15
94.7	38.25
99.7	37.53

亚铁氰化钠与硫酸钠、氰化钠、碳酸钠、六氰合铁(Ⅰ)酸钙的相互溶解度,以及其他理化数据,都有系统的测定^[107]。

亚铁氰化钠在不加热的稀酸中不分解,但在煮沸的浓酸中生成游离的HCN。它与硝酸银作用生成乳白色的 $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀。它与硫酸亚铁和硫酸铵溶液反应生成铁铵复盐 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 白色沉淀,进一步氧化得华盛。

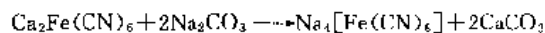
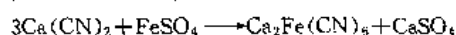
亚铁氰化钠的工业生产方法有氰化钠法、氰化钙法和焦炉气回收HCN法。

氰化钠法按下式生成六氰合铁(Ⅰ)酸钠。



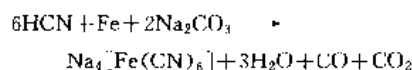
反应液经蒸发、分离除去硫酸钠后,结晶、干燥得产品。

氰化钙法工艺较氰化钠法复杂,即先将氰化钙和亚铁盐反应生成六氰合铁(Ⅰ)酸钙,再用碳酸钠将其转化为六氰合铁(Ⅰ)酸钠,其反应式如下:



单元操作与氰化钠法类似,但该法废渣多,且需两次结晶得到产品。

焦炉气中含有HCN,将其回收用于生产六氰合铁(Ⅰ)酸钠,一般是将焦炉气送入装有铁屑的塔中,用热碳酸钠水溶液循环喷淋,发生如下反应:



当吸收液中六氰合铁(Ⅰ)酸钠达到一定浓度后,结晶、分离、干燥得产品。

亚铁氰化钠产品质量标准见表13。

亚铁氰化钠主要用于制蓝色颜料、晒图纸,生产抗菌素药物四环素、土霉素,以及六氰合铁(Ⅰ)酸钠。还用于制造苯胺黑等染料以及金属表面处理、制革、照相等。

4.1.4. 其他六氰合铁(Ⅰ)酸盐

六氰合铁(Ⅰ)酸铵[14481-29-9] $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$,黄色单斜晶体,在空气中氧化变蓝。易溶于水,不溶于醇。它与某些盐可生成复盐,如 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [66139-49-9]、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [60674-40-0]等。六氰合铁(Ⅰ)酸铵可由氨与六氰合铁(Ⅰ)酸反应;硫酸铵与六氰合铁(Ⅰ)酸的钡盐或钙盐反应;或由碳酸铵与六氰合铁(Ⅰ)酸铅反应而制得。

六氰合铁(Ⅰ)酸钙含11(或12)个结晶水,黄色三斜晶体,密度 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$,易溶于水。40℃时晶体风化并失去部分结晶水。由HCN与 FeCl_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液在 $\text{pH} \geq 8$ 时反应制得。主要用作一些物质的防结块剂,并用于制造其他复盐,如六氰合铁(Ⅰ)酸铯钙 $\text{CaCs}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [15415-35-7]、六氰合铁(Ⅰ)酸钾钙 $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等。

表13 亚铁氰化钠产品质量标准^[108~110]

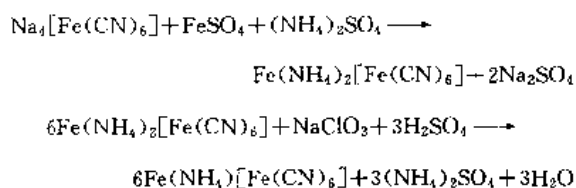
指标名称	指标						
	中国国家标准			中国企业标准			美国国家标准 照相级
	一级	二级	三级	优级品	一级品	合格品	
外观	淡黄色结晶			淡黄色结晶			淡黄至黄色结晶
含量(以 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 计), % \geq	99.0 ^①	98.3 ^①	97.5 ^①	99.0	98.0	97.0	98.0~102.0
水不溶物, % \leq	0.02	0.04	0.05	0.01	0.01	0.01	0.03
硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计), % \leq				0.30	0.40	0.80	
氯化物(以NaCl计), % \leq				0.20	0.30	0.50	
氰化物(以NaCN计), % \leq				0.01	0.01	0.01	
挥发物(150℃), % \leq							35.2~39.2
水分, % \leq	1.8	2.5	3.0	0.30	0.50	1.00	

① 以干基计。

六氰合铁(Ⅱ)酸铅 [14402-61-0] $\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, 白色固体, 不溶于水或稀酸, 溶于氯化铵或丁二酸铵热溶液。它由醋酸铅与六氰合铁(Ⅱ)酸钙反应制得。用作测定锑和铬酸盐的定性分析试剂。

此外, 还有钡、铜、锌、锰、银的六氰合铁(Ⅱ)酸盐。

铁蓝, 又称普鲁士蓝或华蓝。它是最早进行氰化物化学研究的一种化合物。一般认为它的主要成分是六氰合铁(Ⅱ)酸铁(Ⅲ) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。阳离子中的铁可以部分被碱金属或铵离子取代。铁蓝是一种深色的微细结晶, 颜色不一致, 变动于带有铜色闪光的暗蓝色到亮蓝色。色调和色泽的差异取决于制造条件和最终粒子的大小。着色力强, 耐光, 耐酸, 不耐碱。不溶于水、乙醇和乙醚。强热则分解或燃烧而放出 NH_3 和 HCN 。工业生产方法用六氰合铁(Ⅱ)酸钠(或钾)与硫酸亚铁和硫酸铵溶液反应, 再经氧化而制得。



按上述反应, 生成的是一种铁铵复盐。用于油漆等。

4.2. 六氰合铁(Ⅲ)酸及其盐

4.2.1. 六氰合铁(Ⅲ)酸

六氰合铁(Ⅲ)酸(也称铁氰酸) [17126-46-4] $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 红褐色针状结晶。在酸或醇溶液中能与许多

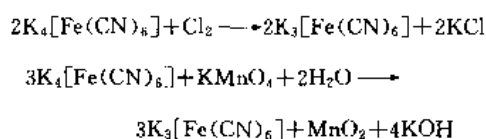
多有机碱生成盐, 这些盐通常是带色晶体。六氰合铁(Ⅲ)酸系用硫酸分解六氰合铁(Ⅱ)酸的铅盐或钡盐制得。主要用于金属表面的清洁和防腐。

4.2.2. 铁氰化钾

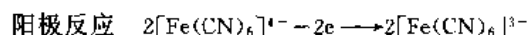
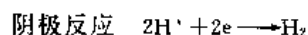
铁氰化钾[六氰合铁(Ⅲ)酸钾, 俗名赤血盐] [13746-66-2] $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 深红色或金红色正交和单斜晶形结构。密度 $1.894\text{g}/\text{cm}^3$ 。常温下稳定, 加热时分解。在水中的溶解度为 $0.33\text{g}/\text{cm}^3$ (4°C) 和 $0.775\text{g}/\text{cm}^3$ (100°C)。溶于丙酮, 不溶于乙醇、醋酸甲酯、氢氧化铵和液氨。

铁氰化钾的工业制法, 是以六氰合铁(Ⅱ)酸钾为原料的化学氧化法或电解氧化法。

化学氧化法的氧化剂可用氯气或高锰酸钾, 或两种配合使用, 即先用氯气氧化, 再用高锰酸钾调节氧化度^[111], 其反应如下:



电解法是将六氰合铁(Ⅱ)酸钾溶液于 $45\sim 50^\circ\text{C}$ 电解, 发生自身氧化还原反应, 生成铁氰化钾。该法副产氢氧化钾。



铁氰化钾产品质量标准见表 14。

铁氰化钾主要用于颜料、照相纸、晒蓝图纸, 以及革制品、印刷制版、彩色胶片的氧化、漂白及着色、照相洗

表 14 铁氰化钾产品质量标准^[112~116]

指 标 名 称	指 标				
	中国国家标准		国际标准照相级	美国标准照相级	前苏联出口化工产品规格照相级
	工业级	照相级			
外观	深红色或金红色晶体或粉末	红色的细粒状结晶或结晶粉末	红色细粒状晶体或结晶粉末	鲜红色、有光泽的晶体或粉末	橙红色晶体
含量($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 计), %	≥ 98.5	99.0	99.0	99.0	99.0
硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计), %	≤ 0.8				0.02
氯化物(以 KCl 计), %	≤ 0.4				0.04
亚铁氰化物(以 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 计), %	≤ 0.03				0.1
水不溶物, %				0.02	0.02
水溶解度试验		合格			
溶解度					溶于水
溶液外观			其水溶液应为澄清, 除有少量絮状物外, 没有沉淀形成		

印及显影。还用于制安络血及抗菌素增效剂等药物。

4.2.3. 铁氰化钠

铁氰化钠〔六氰合铁(Ⅲ)酸钠, 俗名赤血盐钠〕 $[\text{14217-21-1}] \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 红色或红褐色晶体, 易潮解, 易溶于水, 不溶于醇, 但在醇水溶液中不沉淀。它有一水合物 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{13755-37-8}]$ 和二水合物 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{36249-31-7}]$ 。可用六氰合铁(Ⅲ)酸锰(Ⅰ)与六氰合铁(Ⅲ)酸钠水溶液反应制得。其用途与铁氰化钾类同。

5. 其他金属氰化物^[117~119]

5.1. 氰化亚铜

氰化亚铜 $[\text{544-92-3}] \text{CuCN}$, 白色单斜结晶粉末, 相对密度 2.92。在氮气中于 473℃ 熔融不分解。在空气中 130℃ 自燃。不溶于水, 易溶于氨水、氯化铵和硝酸铵溶液。能被硝酸、冷的浓盐酸和热浓硫酸分解; 在沸腾的稀盐酸中分解成氯化亚铜和氢氰酸。

氰化亚铜与过量的可溶的氰化物反应, 生成配位化合物四氰合铜(Ⅰ)酸盐, 如 $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ $[\text{14263-73-1}]$ 。氰化亚铜与硫氰酸铵或硫氰酸钾溶液反应, 分别制得 $2\text{CuCN} \cdot 3\text{NH}_4\text{SCN}$ 或 $2\text{CuCN} \cdot 3\text{KSCN}$ 。氰化亚铜的特性反应之一, 是在桑德迈尔(Sandmeyer)反应中, $-\text{CN}$ 取代 $-\text{N}_2\text{Cl}$ 生成腈, 许多腈都是通过加重氮盐溶液到氰化亚铜和氰化钾溶液中来制备。

氰化亚铜的工业生产方法, 主要是用氯化亚铜和氰化钠反应制得。也可用亚硫酸氢钠和氰化钾在硫酸铜溶液中反应制得。

氰化亚铜主要用于电镀、抗结核药物和眼药膏原料、制备杀虫剂、船底防污涂料、化学试剂和有机合成的原料等。

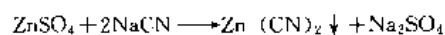
5.2. 氰化锌

氰化锌 $[\text{557-21-1}] \text{Zn}(\text{CN})_2$, 白色有光泽的斜方晶体, 密度 1.852g/cm^3 。微溶于水, 18℃ 时 100ml 氰化锌饱和水溶液中仅含 0.00085g 氰化锌; 溶于稀无机酸、氯化铵、碱金属醋酸盐或醋酸锌溶液; 不溶于盐酸、醇和醚。它在干燥情况下十分稳定, 在空气存在下于 800℃ 分解, 无空气时 1000℃ 分解。潮湿空气中的 CO_2 能使其缓慢分解, 与酸发生分解反应放出 HCN 。

氰化锌易溶于氰化物溶液中, 生成配位化合物, 如 $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ $[\text{14244-62-3}]$ 、 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。氰化锌与过量的碱金属氢氧化物反应, 也易生成上述钠盐和钾盐。

氰化锌的工业生产方法, 一般用硫酸锌与氰化钠反

应制得。其反应如下:



也可用醋酸锌溶液与 HCN 反应制取氰化锌。

氰化锌的主要用途是电镀、有机合成、农药以及医药上用作防腐剂。

5.3. 氰化银

氰化银 $[\text{506-64-9}] \text{AgCN}$, 白色无臭无味粉末或细针状结晶, 它的结构较复杂, 固体的结构为 $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}$ 一直线状。密度 3.95g/cm^3 。溶于热浓硝酸、氨水、硫代硫酸钠、氰化钾、六氰合铁(Ⅲ)酸钾等溶液; 不溶于水、稀酸和醇。氰化银的熔点为 320℃, 加热到 350℃ 以上分解。

氰化银与浓盐酸或金属氯化物溶液反应, 生成氯化银和氢氰酸或相应的金属氰化物。氰化银与可溶的氰化物溶液反应生成二氰合银酸盐。如与氰化钾一起在水溶液中生成 $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 配位化合物。氰化银与烷基碘化物反应, 生成异氰化物 $\text{RN}\equiv\text{C}$ 和少量腈 $\text{RC}\equiv\text{N}$ 。

氰化银的工业制法是用硝酸银水溶液与碱金属氰化物在少量氨存在下反应, 生成的氰化银沉淀经洗涤、干燥得成品。也可用 HCN 与一种银盐溶液反应制取。

氰化银主要用于医药和电镀, 特别是餐具、乐器、灯具、中空器具和装饰品的镀银, 工业上用于高压釜衬里, 电接触器和食品工业设备的保护涂层, 以及精密机械、仪表的镀层。

5.4. 氰化亚金

氰化亚金 $[\text{506-65-0}] \text{AuCN}$, 无味黄色粉末, 在阳光下闪光。相对密度 7.12。不溶于水和稀酸, 溶于氨、氢氧化钾、醚和硫代硫酸钠溶液。与水或潮湿空气接触会慢慢分解, 在高温下分解成金和氰。

氰化亚金与可溶性氰化物反应, 生成含碱金属或碱土金属阳离子和二氰合金(Ⅰ)酸 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 阴离子的配位化合物。细碎的金在氧存在下与氰化物溶液反应也生成上述配合物。这一反应是开辟从金矿提取金的工业用途的理论依据。

氰化亚金的制法是用金盐与碱金属氰化物反应, 生成四氰合金(Ⅲ)酸钠(或钾) $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_4]$, 再与盐酸在 50℃ 下反应生成氰化亚金。另一种制法是把氯金酸 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液加入氰化钠和亚硫酸氢钠溶液中, 加热反应后再加入浓盐酸, 生成氰化亚金沉淀。

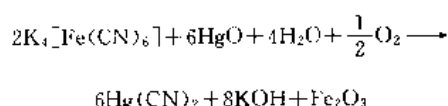
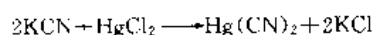
氰化亚金在实际应用中, 足将其加工成二氰合金(Ⅰ)酸钠或钾的配合物, 用于电镀。金电镀主要用于实验室标准砝码、计量仪器、乐器、电话和电极之类的电触点, 以及新颖高档的装饰品。

5.5. 氰化汞

氰化汞 $[592-04-1]$ $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 无色或白色正方晶体, 暴露于光中变黑。密度 (20℃) 为 $4.00\text{g}/\text{cm}^3$ 。320℃开始分解, 400℃完全分解成汞和氰。14℃时溶解度为 $9.3\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$; 100℃时溶解度为 $53\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$ 。溶于醇、氨、乙二胺、吡啶和丙酮, 不溶于苯。

氰化汞在水溶液中不电离, 所以是非电解质, 但用硫化氢能沉淀出硫化汞。氰化汞与其他氰化物溶液能生成四氰合汞(Ⅱ)酸盐, 如 $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ 、 $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ 等。氰化汞与硝酸盐、硫酸盐、铬酸盐和卤化物等反应, 生成相应的复盐。氰化汞与氧化汞或氯化汞在水溶液中反应, 则生成 $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$ 、 $\text{Hg}(\text{OH})\text{CN}$ 和 $3\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$ 不同组成的氧氰化汞。固体氧氰化汞易爆炸。氧氰化汞与许多酸发生化学反应生成相应的盐或其他化合物。氰化汞与一些有机化合物反应, 生成配位化合物。

氰化汞可由任何简单氰化物或六氰合铁(Ⅱ)酸盐与汞盐或氧化汞加热反应制得。反应如下:

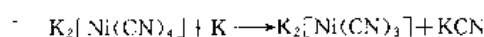


氰化汞主要用作医药中氯化汞的取代物, 因为它不离子化, 对组织的刺激小, 也不会像氯化汞那样会沉淀蛋白和腐蚀金属仪器。还用作高级燃料的防爆剂或抗震剂, 以及用作制备一些有机化合物的原料。

5.6. 氰化镍

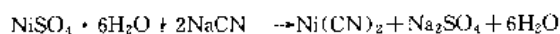
氰化镍 $[557-19-7]$ $\text{Ni}(\text{CN})_2$, 浅绿色粉末。生成的氰化镍产品为四水合物 $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或七水合物 $2\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。产品吸湿性强, 200℃时为无水物。在较高温度下完全分解。它溶于氨水, 几乎不溶于水, 18℃时氰化镍饱和水溶液中仅含氰化镍 $0.0592\text{g}/\text{L}$ 。

氰化镍与碱金属和碱土金属氰化物反应, 生成橙红色或黄色的四氰合镍(Ⅱ)酸盐, 如 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。这些配合物易溶于水, 在水溶液中稳定。四氰合镍(Ⅱ)酸钾与铜、钴、锰、铁、锌和铈的盐反应, 生成相应的四氰合镍(Ⅱ)酸盐。四氰合镍(Ⅱ)酸钾溶液在氢气中能还原成三氰合镍(Ⅰ)酸钾。



三氰合镍(Ⅰ)酸盐不稳定, 在空气中被氧化成氰化镍和四氰合镍(Ⅱ)酸盐。由三氰合镍(Ⅰ)酸盐还可制得镍为零价的碱金属四氰合镍酸盐 $\text{M}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 。

氰化镍通常是用碱金属氰化物与镍盐溶液反应制得。



氰化镍用作电镀液中的一种组分, 在电镀金或银时, 可提高镀层的硬度, 镀锌时可提高光亮度。工业上用作金属防腐蚀剂的一种组分。

5.7. 氰化镉

氰化镉 $[542-83-6]$ $\text{Cd}(\text{CN})_2$, 无色菱状结晶。氰化镉微溶于水, 15℃时 100g 水中溶解 1.7g 氰化镉, 它溶于酸和热的稀氨水, 但不溶于稀碳酸铵。在空气中稳定, 加热至 200℃时分解。

氰化镉与可溶的氰化物反应, 生成结晶状配合物, 如 $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ 。四氰合镉(Ⅱ)酸离子能被酸分解成镉和氰化物离子, 在溶液中共存在着 $[\text{Cd}(\text{CN})_3]^-$ 和 $[\text{CdCN}]^+$ 两种离子。

氰化镉的制备, 在实验室是用碱金属氰化物与硫酸镉反应, 或碱金属氰化物与在盐酸中溶解的氢氧化镉反应而制得。工业上通常是在氰化钠溶液中溶解氧化镉, 反应制得氰基镉酸钠的溶液, 直接用于电镀。

氰化镉的主要用途是以配合物的形式用于电镀镉, 防止钢铁生锈, 适用于工业和海洋环境的金属表面保护。也用于电触点、无线电设备和家用电器的电镀。

5.8. 其他

除镧系和锕系元素外, 几乎所有的金属都能形成金属氰化物。

(1) 钴氰化物 对于钴的氰基配合物, 曾有过积极的研究。氰化钴 $[542-84-7]$ $\text{Co}(\text{CN})_2$ 是由氯化钴和氰化钾制得, 为含水的褐色沉淀, 加热到 250℃变成暗蓝色的无水物。氰合钴酸盐有 $\text{K}_3[\text{Co}_2(\text{CN})_8]$ $[23705-25-1]$ 、 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ $[13963-58-1]$ 、 $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等。其中六氰合钴(Ⅲ)酸钾有时在定性分析中用来区分钴和镍。用硫化氢处理氰合钴酸盐得到六氰合钴(Ⅲ)酸 $[19528-17-7]$ $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, 它对各种试剂都很稳定, 能分解碱金属碳酸盐, 与铁、锌发生化学反应释放出氢。

(2) 铬氰化物 主要是以配位化合物的形式存在。零价铬盐 $\text{K}_6[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ $[15415-54-0]$, 暗绿色, 反磁性物质。它是在液氨中用钾还原 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ $[13601-11-1]$ 而制得。一价铬的复盐 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[67740-35-6]$ 为绿色, 是由三氧化铬、氰化钾、羟胺形成的。此外, 还有 $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrO} \cdot 3\text{KCN}$ 等铬氰化物。

(3) 锰氰化物 尚未发现其简单氰化物, 多为配合物。零价锰的盐在 $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot \text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{NH}_3$ 中占 20~30%。一价锰盐有 $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ $[20558-43-4]$

及与其对应的钠盐,它是由二价锰的化合物还原而得。二价锰盐中,容易得到的是 $K_4[Mn(CN)_6]$ [14874-32-9] 和 $K_2[Mn(CN)_5NO]$, 而得不到 $Mn(CN)_2$ 。二价锰盐有 $K_3[Mn(CN)_6]$ [14023-90-6], 它是由二价锰盐在磷酸共存下用硝酸酸化而得,它与铁氰化物结构相同。四价锰的盐,如 $K_2[Mn(CN)_6]$ [28299-84-5] 等是稳定的。

(4) 铅氰化物 氰化铅 $Pb(CN)_2$ [592-05-2], 白色晶状物。微溶于冷水,较易溶于热水,也溶于铵盐水溶液、氨水、热硝酸和碱金属氰化物中。它发生水解反应生成碱式氰化物或氧氰化物。不同的氧氰化物有 $Pb(CN)_2 \cdot 2PbO$ 或 $Pb(CN)_2 \cdot Pb(OH)_2$ 。有几种方法可制得氰化铅,但较多的是采用醋酸铅和氰化钠溶液反应来制备。氰化铅可用作杀虫剂和用于电镀。

(5) 钯氰化物 钯的简单氰化物有氰化亚钯和氰化钯两种。

氰化亚钯 $Pd(CN)_2$ [2035-66-1]Q, 浅黄色胶液状, 210℃分解。它与氨和碱形成加成物。与金属氰化物水溶液反应,可得到四氰合钯(Ⅱ)酸盐,如 $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ 。用金属钾在液氨中还原四氰合钯(Ⅱ)酸钾,得到零价钯盐 $K_4[Pd(CN)_4]$ 。四氰合钯(Ⅱ)酸钾与液氨中的乙炔钾反应,形成置换体 $K_2[Pd(CN)_2(C \equiv CR)_2]$ 。氰化亚钯是由氰化钾滴加到氯化钯溶液中制得。

氰化钯 $Pd(CN)_4$, 浅粉红色,稳定性比氰化亚钯低,会慢慢分解放出 HCN。它是用六氰合钯(N)酸钾 $K_2[Pd(CN)_6]$ 水溶液与氰化汞反应制得。

(6) 铂氰化物 氰化亚铂 $Pt(CN)_2$ [592-06-3], 黄色粉末。它十分稳定,在各种情况下都不溶解。与碱金属或碱土金属氰化物溶液反应,生成可溶的四氰合铂(Ⅱ)酸盐,如 $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$ [14323-36-5]。这些盐是带色的结晶水合物,在结晶态和在溶液中都有强的荧光。重金属的四氰合铂(Ⅱ)酸盐通常是不溶的,且不带荧光。

四氰合铂(Ⅱ)酸钡 $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$ [13755-32-3], 黄色单斜晶体,经透射光是黄色,经反射光是紫蓝色。被用于荧光 X 射线屏幕。

由氰化汞和氯化铂的中性溶液反应制得氰化亚铂。用电解两个铂极之间的氰化钡,制得四氰合铂(Ⅱ)酸钡。

6. 氰

氰 $(CN)_2$ [460-19-5], 结构式为 $N \equiv C \cdot C \equiv N$, 分子量 52.04, 是一种无色有毒气体。比较容易液化。浓度高时具有特殊的强烈刺激臭味,浓度低时与 HCN 的苦杏仁味类似。

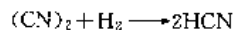
6.1. 性质^[120]

氰的熔点 -27.9℃, 沸点 -20.7℃, 密度 2.335g/L。在 30℃ 温度下 3.5 体积氰可溶于 1 体积的水中^[121]。溶于乙醇、乙醚。能燃烧,在空气中有时自燃。燃烧时呈桃

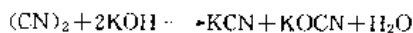
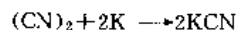
红色火焰,其边缘则带蓝色^[122]。

氰的化学性质与卤素相似其化合物也与卤化物类似,因此是类卤素之一。

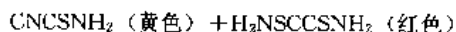
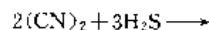
氰在高温下与氢反应生成氰化氢。



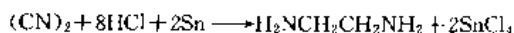
氰直接与碱金属反应生成简单氰化物。与碱金属氢氧化物按类似于卤素的方式反应。



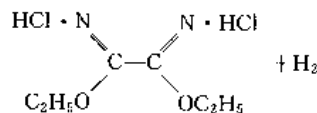
氰与硫化氢反应,生成两种互化物。



用锡和盐酸还原氰,生成乙二胺。



氰与醇和盐酸反应,生成亚氨基酸酯。

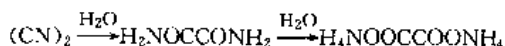


氰与氨反应生成氢明酸。



氢明酸水解得氮明酸 $C_4H_5N_5O$, 是一种暗褐色絮状沉淀。

氰的水溶液很快变混浊,因为发生水解和分解反应,得到了各种有机产品。C—C 键不断裂,水解产物为草酰胺和草酸铵。



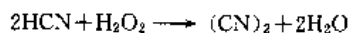
C—C 键断裂后则生成 HCN 和 HOCN, 其产物可以是甲酸铵和氰酸铵。氰酸铵重排成尿素。

6.2. 生产方法

合成氰有多种方法^[120]。如在五氧化二磷存在下通过草酰胺脱水;热分解汞、银、金的氰化物;将浓氰化钾水溶液加入硫酸铜热溶液中制氰等。

工业上以氢氰酸氧化制氰方法有^[123]:

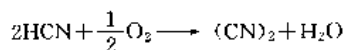
(1) 过氧化氢氧化氢氰酸制氰。



将浓度 15~50% 的 H_2O_2 溶于水中,按反应所示的摩尔比加入 HCN,以硫酸铜和硫酸亚铁为催化剂进行氧

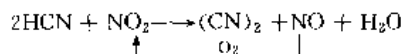
化反应, 氰的产率(以HCN计)可达95%。

(2) 用空气氧化氢氰酸制氰。



反应用铜盐溶液作催化剂, 温度40~50℃, 压力0.1~0.5MPa, HCN转化率可达98%。

(3) 二氧化氮与氢氰酸反应制氰。



该法的最大特点是被还原的一氧化氮用氧氧化为二氧化氮后, 再作氢氰酸的氧化剂循环使用, 实质上是间接地以氧为氧化剂的方法。

该反应采用二价铜盐(如硝酸铜)水溶液作催化剂, 反应温度控制在5℃左右进行。氰的产率(以HCN计)高达97%以上。

6.3. 用途

氰用作生产农药杀虫剂硫氰酸酯、缓效肥料草酰胺等的原料, 也用于有机合成, 以及用作消毒、杀虫的熏蒸剂。

7. 分析方法

氰化物可能以HCN、CN⁻、简单金属氰化物和氰基配合物等形式存在, 这些氰化物可作为总氰化物和氰化物分别加以测定。中国有总氰化合物测定和氰化物测定的国家标准^[124, 125]。日本和美国对氰化物的测定也列出了具体的方法^[126~128]。含氰污水处理中可能产生的氯氰、氰酸盐、硫氰酸盐的测定也制定了试行方法^[129]。

7.1. 定性鉴别和样品处理

对接触氰化物的工作环境、需检测的容器和待测定的样品, 一般首先采用快速而灵敏的定性鉴别, 并略知其浓度范围。HCN的定性检测方法较多, 常用的有普鲁士蓝检测法、联苯胺-醋酸铜检测法、甲基橙-氯化汞检测法、硫酸铜-铝酸铵检测法、乙酰乙酸乙酯铜-季铵检测法、氯胺T-吡啶-巴比妥酸检测法等^[130~132]。

氰化物试样分析前一般需进行预处理, 其目的一方面是在特定条件下使氰化物中的CN⁻释放; 另一方面是分离排出干扰物。如在磷酸和EDTA存在下, pH<2的介质中, 加热蒸馏; 或硝酸锌存在下, pH=4加热蒸馏, 使氰化物以HCN形式蒸出, 并用NaOH液吸收。必要时, 在蒸馏前采取一定的方法排除干扰物质, 如加亚硫酸钠排除活性氯等氧化物干扰; 加碳酸铅或碳酸镉排除硫化物干扰; 加氨基磺酸排除亚硝酸离子干扰; 加正己烷排除油类干扰等。根据氰化物存在的形式和拟采用分析方法的需要, 有的是对氰化物经一定的化学反应, 衍生出具有某种特性的物质, 以备测定。有的则采用萃取的方法从

试样的水溶液中分离出HCN。有的采用微量扩散法或气相色谱法从混合物中分离出HCN。

7.2. 硝酸银滴定法

样品用硝酸银标准溶液滴定, 一般以试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹宁)作指示剂, 也有用碘化钾作指示剂。本法检测范围浓度为0.25~100mg/L。

7.3. 光度法

浓度小于1ppm的氰化物的测定, 多采用光度法。

(1) 分光光度法 常用异烟酸-吡唑啉酮比色法和吡啶-巴比妥酸比色法。前者检测范围浓度为0.004~0.25mg/L, 后者为0.002~0.45mg/L。

(2) 荧光光度法 用含铜和CN⁻的中性溶液, 经氧化形成发荧光的Cu(Ⅱ)-硫胺素体系, 灵敏度达0.001μg CN⁻/ml^[133]。光导纤维荧光法测定水中的痕量氰化物, 利用抗坏血酸对钙黄绿素-铜-氰基体系的荧光显著增强作用, 检测下限达0.2ppb^[134]。利用鲁米诺-氰化物化学发光体系, 测定水中氰化物的方法, 检出限为1.2ng/ml。

(3) 原子吸收分光光度法 采用长链季胺盐与氰、铜组成三元配合物, 用正丁醇萃取后直接吸入原子化器中测定铜, 以间接测得水中氰化物的浓度, 检出限为10ppb^[135]。

7.4. 电化学分析法

(1) 氰离子选择性电极法 利用固态膜电极可简便、准确地测量浓度范围为10⁻²~10⁻⁶mol/L的游离CN⁻, 适用于现场大批量样品的测定。一般采用饱和甘汞电极为参比电极, 碘化银为感应薄膜的电极作指示电极, 测定范围为0.02~2000mg CN⁻/L^[136]。

(2) 极谱法 极谱法用于测定工业废水、环境水中的痕量氰化物, 具体方法有在悬汞电极上用阴极溶出伏安法, 间接测定CN⁻浓度, 检测下限可达0.5ppb。采用差示导数催化示波极谱法测定废水中痕量氰。CN⁻浓度在0.002~0.1μg/ml范围。

7.5. 色谱法

色谱法特别适用于复杂组分中HCN的测定。自60年代以来, 气相色谱法、气液色谱法、高压液相色谱法、薄层色谱法和离子色谱法测定氰化物^[137], 已逐步用于生产控制、地面水、废水、空气和人体血液中痕量CN⁻的测定。这方面的研究工作, 也有不少文献报道。如用衍生气相色谱法测定污水中氰化物^[138]。均相催化气相色谱法测定痕量氰离子^[139]。离子色谱法测定污水中的氰化物^[140]。用电化学检测器离子色谱法同时测定氰化物和硫氰化物^[141, 142]。

8. 毒性、环境保护和生产安全^[143~149]

氢氰酸、氰和几乎所有的无机氰化物盐类,除少数稳定的配位化合物外,都具有毒性。氰化物是快速剧毒物,中毒严重时,能在短时间内致命。

8.1. 毒性

氰化物的毒性,主要是氰基 CN 所具有的毒理作用。因此,它与氰化物的分子结构在机体内的代谢作用,能否迅速释放出氰基有关。如氢氰酸、氰化钾、氰化钠等在体内能迅速析出氰基,因而毒性极大,易引起急性中毒。

氰基在机体内,容易与细胞线粒体内的氧化型细胞色素氧化酶中的 Fe^{3+} 结合,生成氧化高铁细胞色素氧化酶,从而阻止 Fe^{3+} 的还原,使其失去传递电子激活分子氧为离子氧的功能,终断了细胞色素氧化酶的氧化作用,阻碍生物氧化过程,使细胞组织不能利用氧,产生细胞内窒息性缺氧。

氰化物的毒性作用迅速,中毒临床表现取决于氢氰酸浓度、暴露时间长短及机能状态。急性中毒的症状包括:低浓度、暴露时间短,轻度中毒者,表现出乏力、头痛、眩晕、胸闷及粘膜刺激症状,偶有恶心、呕吐、呼吸加快;吸入高浓度氰化物,严重中毒者,出现典型的中毒症状,其症状和病情发展,一般可分为 4 期,即前置期、呼吸困难期、痉挛期、麻痹期。当氰化物浓度极高或大剂量吸入,中毒者可无任何先兆症状,而突然昏迷,呼吸停止,发生所谓“闪电式”骤死。

氰化物从直接接触部位的组织吸收后,最终都进入血液中。在 HCN 含量为 20ppm 的空气中,暴露数小时内会引起轻度中毒;50ppm 中暴露 1h 会引起身心失调;100ppm 中暴露 30~60min 会很危险;暴露于 300ppm 中能迅速致命。正常的皮肤能缓慢地吸收 HCN,当空气中含有 2% 的 HCN,通过皮肤吸收,3min 内可引起中毒,即使佩带防毒面具,在含 0.05% HCN 的空气中暴露 30min 以上,也会产生症状。

氰化物对人的最低致死剂量为 1mgHCN/kg 体重。

一旦发生氰化物中毒事故,首先将中毒者移至空气新鲜场所,用清水冲洗接触部位。必要时进行人工呼吸或输氧。经由消化道吞入,应催吐或洗胃。严重者不进行催吐,应立即送急救站进行急救治疗。特效的急救和治疗药物有:亚硝酸盐-硫化硫酸钠;抗氰急救针(4-二甲苯酚、4-DHAP);抗氰预防片(4-DHAP 和对氨基苯酚, PAPP);有机钴盐类(如 Co_2EDTA 、组氨酸钴、谷氨酸钴等)。高渗葡萄糖液静脉输入。

8.2. 环境卫生及检测

各国都对空气中的允许浓度和接触限值作了规定,

但使用的定义不一样。中国和前苏联用 MAC 表示最高允许浓度,以保证人在经常生产中不致发生职业性危害而维护人的健康。美国用 TWA 表示阈值,制定了 HCN 的时间加权平均阈值,指正常 8h 工作日或 48h 工作周的时间加权平均浓度,在此浓度下反复接触,对所有人员几乎都不致产生不良影响。

各国对 HCN 的接触限值如下:

中国 MAC 0.3mg/m³ [皮];

前苏联 MAC 0.3mg/m³ [皮];

美国 TWA OSHA 10ppm, 11mg/m³;

ACGIH 10ppm [皮] (上限值)。

对工作环境中 HCN 的浓度必须经常进行检测,简单的检测方法有:

(1) 醋酸铜-联苯胺试纸

a. 将 2.86g 醋酸铜溶于 1L 水中。

b. 在室温下将饱和的联苯胺醋酸溶液 475ml 用水稀释至 1L。

将 a、b 两种液体等量混合,将其浸润在滤纸上,此试纸对 HCN 的显色情况如表 15 所示。

表 15 醋酸联苯胺试纸的显色情况

HCN 的浓度		用新鲜药液浸湿的 试纸在 7s 后所呈颜色
溶液中, mg/ml	空气中, ppm	
0.070	63	深绿色
0.062	56	深绿色
0.046	42	中等程度~淡绿色
0.038	34	中等程度~淡绿色
0.022	20	很淡的绿色
0.015	13	很淡的绿色
0.007	6	无色

a、b 两液混合后的有效期为两周。

(2) 用 *N,N'*-二乙基-对苯二胺硫酸盐和 $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CH}_3)_2$ 制成试纸。该试纸在 10ppmHCN 中暴露 5s, 即产生粉红色色斑。该试剂的寿命短, 受 Cl_2 、 NH_3 和 NO_2 的干扰。

(3) 用对硝基苯甲醛和碳酸钾制成试纸, 在 10ppmHCN 中暴露 5s 产生微紫红色色斑。

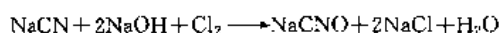
(4) 其他方法 将苦味酸钠和氢氧化物吸附在硅胶上制得检测管进行检测。使甲基橙-氯化汞试纸暴露于有氢氰酸的空气中, HCN 浓度在 10~14ppm 时, 2min 内即由黄色变为深红色。

8.3. 废液处理

对含氰废水的处理方法较多, 概括如下:

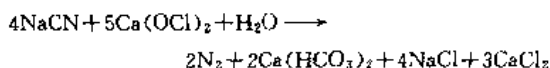
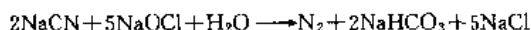
(1) 碱性氯化法 在含氰废水中加入氢氧化钠, 使 $\text{pH}=9\sim 11$, 通入氯气, 使氰化物转化为氰酸盐, 进而氧

化成完全无毒的氮气、二氧化碳和氯化钠。可采用间隙法或连续法处理废水。反应如下:



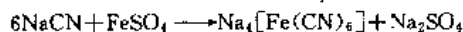
此法是工业上广泛采用的一种方法。

(2) 次氯酸盐处理法 与碱性氯化法类似, 此法使用漂白粉作氧化剂。反应如下:



处理效果与上法相同, 但有部分污泥产生。

(3) 硫酸亚铁法 将氰化物溶液加氢氧化钠配成 pH=12 的碱性溶液, 再加入硫酸亚铁, 生成相对无毒的亚铁氰化物。反应如下:



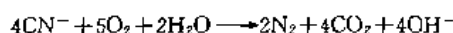
此法是最早用于含氰污水解毒的方法。处理后的污水容易带色。

(4) 酸化及曝气法 将含氰污水贮存于废水池中, 借助于自然曝气的作用, 可除去中性溶液中的氰化物。将污水酸化至 pH=3 以下时, 可提高除氰效果。此法可与机械通风曝气、废气由排气筒排入大气等措施配合使用。

(5) 水解法 使氰化物在加压下经水解或皂化反应, 生成有机酸盐和氨, 此法对各种氰化物和不同浓度的污水均可处理。反应如下:



废水中氰化物的氧化水解法^[150]。其反应为:



(6) 其他方法 含氰废水的处理方法还有臭氧氧化法、电解氧化法、高锰酸盐氧化法、离子交换法、亚硝酸盐或硝酸盐处理法、γ 射线处理法和生物化学法等^[151]。也有采用焚烧炉, 将含氰污水经高温燃烧使 CN⁻分解的方法。

对含氰废物污染控制标准, 中国国家标准规定, 在生产过程中产生的尾矿、矿渣、污泥和尘渣中的含氰固态或半固态废物, 在浸出液中总氰化物的浓度 (以 CN⁻计), 第一级为 ≤1.0mg/L, 第二级为 ≤1.5mg/L^[152]。

对污水综合排放标准, 中国国家标准规定^[153], 氰化物最高允许排放浓度, 一、二级标准为 0.5mg/L, 三级标准为 1.0mg/L。

对工业废气排放中氢氰酸的限制, 中国有企业标准^[154]。

8.4. 贮运及生产安全

固体或液体氰化物用玻璃瓶或铁桶装, 气态氰化物按其性质装入特殊的钢瓶, 贮存于干燥、通风的库房, 要求专库专贮, 加强保管。

工作场所必须通风良好, 照明、建筑应符合规范要求。生产设备、管道容器要保持良好的气密性, 必要时可采取局部排风、全面排风或隔离操作。直接接触氰化物时, 应佩戴安全防护眼镜、手套和穿相应的防护服。生产现场应备有专用防毒面具式正压自给式呼吸器。操作时不能单独一人工作, 特别是在分析采样、拆卸设备、管道时, 应有人在一定距离内监护。操作人员必须经过特殊情况下的相互救援和中毒急救知识和技能的培训。工作现场禁止吸烟、饮食。下班后淋浴、更衣。

如有氰化物泄漏, 应急处理人员必须佩带好防护用品, 对泄漏物喷雾状水, 减少蒸发, 并用砂土或其他不燃性吸附剂混合吸收, 然后收集处理。

参考文献

- [1] *Chemical & Engineering News*, **48** (June, 22), 57 (1970).
- [2] Ferris, J. P., Ishikawa, Y., *Nature*, **326** (6115), 777~778 (1987).
- [3] 顾阳馨著, 庚镇城译, 《生命起源的化学基础》, 42~113 页, 165~166 页, 上海科学技术出版社, 上海, 1978 年。
- [4] 胡望钧主编, 《常见有毒化学品环境事故应急处置技术与监测方法》, 115 页, 中国环境科学出版社, 北京, 1993 年。
- [5] DE 1056101 (1959), Zima, H. (Rohm & Hass GmbH).
- [6] DE 2205983 (1973), Gruber, W. et al. (Roehm GmbH).
- [7] 岡田富男, 大塚要造著, “シアノ化合物の化学と工業”, p. 36, 幸書房, 東京, 昭和 51 年。
- [8] 同[7], p. 35.
- [9] 同[7], p. 36.
- [10] US 2672398 (1954), Huemer, H., Schulz, H., Pohl, W. (Degussa AG).
- [11] Oleinek, R., *Rev. Chim.*, **16** (1), 19~22 (1965).
- [12] 同[7], p. 37.
- [13] US 2762798 (1956), Hardwick, N. L., Walpert, G. W. (Monsanto Co.).
- [14] 同[7], pp. 37~38.
- [15] 同[7], p. 38.
- [16] 同[3], 90 页。
- [17] Sheridan, R. C., Brown, E. H., *J. Org. Chem.*, **30** (2), 668~669 (1965).
- [18] US 3751465 (1973), Takahashi, Y. et al. (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.).
- [19] 国外化工, (6), 43~44 (1980).
- [20] US 2434606 (1948), Carpenter, E. L. (American Cyanamid Co.).
- [21] JP-Kokai 78-68725 (1978), Furuya, O. et al. (Showa Denko K. K.).

- [22] JP 68—29574(1968), Yamaguchi, S. et al. (Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.).
- [23] JP 73—40338(1973), Dohen, T. et al. (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.).
- [24] US 3907858(1975), Davis, K. E., Shim, K. S. (Stauffer Chemical Co.).
- [25] US 3988360(1976), Gaudette, R., Philbrook, J. (W. R. Grace & Co.).
- [26] 俞凌种编,《有机化学中的人名反应》,236页,科学出版社,北京,1984年。
- [27] Webster, O. W. et al., *J. Org. Chem.*, **37** (25), 4133~4136(1972).
- [28] 同[7], pp. 78~79.
- [29] JP 72—5925(1972), Asai, N. et al. (Sagami Chemical Research Center).
- [30] 同[3], 96~100页。
- [31] 同[7], p. 78.
- [32] 同[7], p. 48.
- [33] 同[7], pp. 49~57.
- [34] DE 1961484 (1971), Sennewald, K. et al. (Knapsack AG).
- [35] DE 3525749(1987), Von Oehsen, V. et al. (BASF AG); *CA*, **106**, 104704f(1987).
- [36] 同[7], p. 23.
- [37] 化学工业部天津化工研究院等,《化工产品手册·无机化工产品》,205页,化学工业出版社,北京,1982年。
- [38] 同[7], pp. 23~24.
- [39] DE 3915428(1990), (Hoechst CeramTec AG); *CA*, **114**, 679376(1991).
- [40] DE 3309394(1984), Manner, R. et al. (Degussa AG); *CA*, **102**, 8997a(1985).
- [41] DE 3533385(1986), Simon, K., Brueck, H. (Degussa AG); *CA*, **105**, 45403m(1986).
- [42] Hillebrand, W. A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23** (3), 476~479(1984).
- [43] US 4387081(1983), Voigt, C. et al. (Degussa AG).
- [44] 佐佐木一雄,“天然ガス化学工業”, pp. 156~165, 1955.
- [45] 巫万居,化学世界, (5), 197(1962).
- [46] 王大权等,天然气化工技术资料,天然气化工专业分册, (1), 9~38(1965).
- [47] US 3215495(1965), Jenks, W. R., Andresen, A. W. (Du Pont Co.).
- [48] US 2797148(1957), Carlson, H. C. (Du Pont Co.).
- [49] US 3718731(1973), Hess, W. T., Carlson, H. C. (Du Pont Co.).
- [50] 同[7], pp. 24~28.
- [51] JP—Kokai 76—11100(1976), Sasaki, Y. et al. (Nitro Chemical Industry Co., Ltd.).
- [52] JP—Kokai 76—99700(1976), Sasaki, Y. et al. (Nitro Chemical Industry Co., Ltd.).
- [53] JP—Kokai 78—149900(1978), Saito, M. et al. (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.).
- [54] JP—Kokai 79—126698 (1979), Katsumata, T. et al. (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.); *CA*, **92**, 128435n(1980).
- [55] JP—Kokai 83—145617(1983), (Nitro Chemical Industry Co., Ltd.); *CA*, **100**, 852776(1984).
- [56] US 4457905(1984), Ebner, J. R. (Monsanto Co.); *CA*, **101**, 90439t(1984).
- [57] 王誉富等,化工学报, **41**(1), 37~41(1990).
- [58] 王誉富等,化工学报, **42**(5), 638~641(1991).
- [59] 范淑蓉等,石油化工, **18**(6), 355~360(1989).
- [60] FR 2014523 (1970), (Degussa AG); *CA*, **74**, 439312(1971).
- [61] 公開特許公報 昭 61—111913(1986), 大竹正之等(三菱化成工業株式会社)。
- [62] 公開特許公報 昭 61—86416(1986), 大竹正之等(三菱化成工業株式会社)。
- [63] JP—Kokai 84—203726(1984), (Mitsubishi Chemical Industries); *CA*, **102**, 133968t(1985).
- [64] US 4981670(1991), Dio, S., Wachtendorf, P. (BP America, Inc.); *CA*, **114**, 105184p(1991).
- [65] “Chemical Economics Handbook-SRI International”, pp. 664, 5000B~664, 5001G, October, 1992.
- [66] *Chem. Mark. Rep.*, **243**(21), 45(1993).
- [67] 郑惠云等,无机盐工业, (4), 29~32(1990).
- [68] 候文升,无机盐工业, (1), 7~10(1993).
- [69] 《中国化学工业年鉴 1993/1994》, 113页, 中国化工信息中心, 北京, 1994年。
- [70] US 4259525 (1981), Schaaf, K. H. (Diamond Shamrock Corp.).
- [71] JP—Kokai 72—39021 (1972), Ouchi, S. et al. (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.).
- [72] “Kirk-Othmer”, 3rd ed., vol. 7, p. 321, 1979.
- [73] US 3619132(1971), Mann, H. J. et al. (Degussa).
- [74] DE 3832883(1990), Hecht, C. et al. (Degussa AG); *CA*, **112**, 201670y(1990).
- [75] DD 246226(1987), Spielmann, W. et al. (VEB Petrochemisches kombinat Schwedt); *CA*, **107**, 2199392(1987).
- [76] DD 288503 (1991), Spielmann, W. et al. (VEB Petrochemisches kombinat Schwedt); *CA*, **115**, 74653e(1991).
- [77] EP 309126(1989), Rogers, J. M., Porter, H. F. (Du Pont Co.); *CA*, **111**, 25815t(1989).
- [78] EP 360555 (1990), Porter, H. F. (Du Pont Co.); *CA*, **112**, 237750p(1990).
- [79] CN—GK 1057819(1992), 杜尧礼(华北氧厂)。
- [80] DD 205875 (1984), Wittkopf, M. et al. (VEB Petrochemisches Kombinats Schwedt); *CA*, **101**, 57243q(1984).
- [81] ZB G12 020—90.

- [82] 《化工产品质量标准汇编》,176~177页,化学工业部标准化研究所,1985年(内部资料)。
- [83] *Chemical Week*, **152**(1), 9(1993)。
- [84] 《中国化学工业统计年鉴1987》,30页,1988年(内部发行)。
- [85] 《中国化学工业统计年鉴1988》,31页,1989年(内部发行)。
- [86] 《世界化学工业年鉴1988》,526页,529页,化学工业部科技情报研究所,北京,1988年。
- [87] 《世界化学工业年鉴1989》,591页,594页,化学工业部科技情报研究所,北京,1989年。
- [88] 《世界化学工业年鉴1991》,452页,455页,化学工业部科技情报研究所,北京,1991年。
- [89] 《世界化学工业年鉴1992》,436页,444页,化学工业部科技情报研究所,北京,1992年。
- [90] 《世界化学工业年鉴1992/1993》,465页,472页,中国化工信息中心,北京,1993年。
- [91] 《中国化学工业年鉴1993/1994》,292页,304页,中国化工信息中心,北京,1994年。
- [92] Laschinger, J. E. et al., *Natl. Inst. Metall. Repub. S. Afr. Rep.*, **154**, 7(1976)。
- [93] US 3679659(1972), Zak, H. C. (Belzak Corp.)。
- [94] US 3883391(1975), Phillips, R. B. (International Paper Co.)。
- [95] 同[72], p. 328。
- [96] Weast, R. C. et al., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 56th ed., B127, CRC Press, Inc., 1985。
- [97] 天津化工研究院等,《无机盐工业手册》,上册,606页,化学工业出版社,北京,1981年。
- [98] 同[97], 605页。
- [99] 同[82], 178页。
- [100] 黄瑞鑫、沈梅编,《世界精细化工产品质量标准汇编》,1011页,化工部标准化研究所,北京,1989年(内部资料)。
- [101] 同[97], 622~624页。
- [102] 曹治中,无机盐工业, (1), 27(1987)。
- [103] 刘淑媛等,无机盐工业, (4), 24(1990)。
- [104] GB 3448—82。
- [105] GB 1899—84。
- [106] 同[82], 179页。
- [107] 同[97], 628~629页。
- [108] GB 6708—86。
- [109] Q/THS 001—90。
- [110] ANSI PH4. 304—87。
- [111] 同[97], 630页。
- [112] GB 7817—87。
- [113] GB 7748—87。
- [114] ISO 3624—1976(E)。
- [115] ANSI PH4. 302—86。
- [116] 同[100], 31页。
- [117] 同[72], p. 321。
- [118] 同[7], pp. 40~45。
- [119] 同[97], 599~604页, 616~619页。
- [120] "Kirk Othmer", 1st ed., vol. 4, pp. 683~684, 1949。
- [121] H. B. 拉扎列夫、И. Л. 加达斯基娜主编,金锋等译,《工业生产中的有害物质手册》,修订第七版,第三卷,432页,化学工业出版社,北京,1986年。
- [122] 顾冀东主编,《化学词典》,910页,上海辞书出版社,上海,1989年。
- [123] 同[7], pp. 245~249。
- [124] GB 7486—87。
- [125] GB 7487—87。
- [126] JIS K0109—1969。
- [127] 同[7], pp. 17~19。
- [128] "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 14, pp. 403~426, John Wiley & Sons, Inc., 1971。
- [129] 国家环保局水和废水监测分析方法编委会编,《水和废水监测分析方法》,315~318页,中国环境科学出版社,北京,1989年。
- [130] Tobia, S. K. et al., *Talanta*, **20**, 513(1973)。
- [131] Bates, B. L. et al., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **53**, 775(1970)。
- [132] 美国公共卫生协会等编著,宋仁元等译,《水和废水标准检测法》,第15版,289页,中国建筑工业出版社,北京,1985年。
- [133] 崔万苍等,分析化学, **16**(7), 657(1988)。
- [134] 章竹君等,分析化学, **14**(6), 415(1986)。
- [135] 徐道敏等,分析化学, **12**(10), 926(1984)。
- [136] 成都工学院分析化学教研室编,《水质污染分析》,259~261页,水利电力出版社,北京,1978年。
- [137] 徐启中等,化工环保, **9**(2), 101(1989)。
- [138] 陈贻文等,湖南化工, (4), 49(1983)。
- [139] 陈贻文等,色谱, **2**(6), 332(1985)。
- [140] 王永强,工业水处理, **9**(1), 35(1989)。
- [141] 陈乐恬等,环境化学, **4**(2), 47(1985)。
- [142] 牟世芬等,分析化学, **13**(6), 457(1985)。
- [143] 日本化学会编,“防灾指针”, 1-4, 丸善株式会社,东京,1963。
- [144] 同[97], 653~659页。
- [145] 张维凡主编,《常用化学危险物品安全手册·第二卷》,870~877页,中国医药科技出版社,北京,1992年。
- [146] 罗明泉、俞平编,《常见有毒和危险化学品手册》,360~362页,中国轻工出版社,北京,1992年。
- [147] 王自齐等编,《有毒化学品卫生与安全实用手册》,194~216页,化学工业出版社,北京,1993年。
- [148] 同[4], 111~120页。
- [149] 同[121], 421~427页。
- [150] 赵建未等,环境科学, **10**(6), 2~5(1989)。
- [151] 江惠云等,化工环保, **8**(5), 267(1988)。
- [152] GB 12502—90。
- [153] GB 8978—88。
- [154] 川Q 356—82。

qingniaosuan he yiqingniaosuan

氰尿酸和异氰尿酸 Cyanuric and Isocyanuric Acids

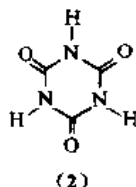
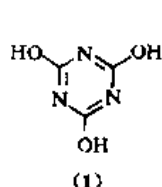
李 忠 太原工业大学

王常有 太原工业大学

1. 概述.....	165	4. 制备方法.....	169
2. 物理性质.....	165	5. 产品规格和分析测试方法.....	170
3. 化学性质.....	166	6. 毒性、安全和环境保护.....	170
3.1. 成盐反应.....	166	7. 贮存和运输.....	171
3.2. 水解反应.....	166	8. 用途.....	171
3.3. N原子上H取代反应.....	166	9. 经济概况.....	171
3.3.1. 卤化反应.....	166	10. 重要衍生物.....	171
3.3.2. 烷基化反应.....	167	10.1. 氰尿酸氯.....	171
3.4. C原子上OH取代反应.....	169	10.2. 氰尿酸胺.....	172
3.5. 开环反应.....	169	参考文献.....	173

1. 概 述

氰尿酸(cyanuric acid)[108-80-5](1),学名 2,4,6-三羟基-1,3,5-三嗪(2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazine),又名三聚氰酸(tricyanic acid), $C_3H_3N_3O_3$,分子量 129.08。异氰尿酸(isocyanuric acid)(2),是氰尿酸的互变异构体,学名 1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮[1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione],和氰尿酸的CAS登录号相同。在固态或溶液状态下,氰尿酸和异氰尿酸总是同时存在,相互转变,构成热力学平衡态。



由于三酮基结构的异氰尿酸较三羟基结构的氰尿酸稳定,所以无论固态还是溶液状态,异氰尿酸的含量相对较多。这一结论得到了红外、拉曼和紫外光谱以及X射线晶体参数研究的证实^[1~3]。

某些含C=N双键或C≡N三键的非环化合物可缩合生成C、N原子相间的六元杂环,这类化合物统称为

1,3,5-三嗪。其化学性质主要是环上取代反应,其环芳香性见参考文献[4]。氰尿酸和异氰尿酸是这类化合物中结构最简单的基础化合物,常用作命名其他化合物的母体。

氰尿酸和异氰尿酸总是同时存在,所以通常将氰尿酸和异氰尿酸的混合体也称为氰尿酸(CA)。除特别指出外,氰尿酸系指氰尿酸和异氰尿酸的混合体。

氰尿酸早在1776年就被发现,但其应用直到本世纪50年代才得到发展,主要是由于其衍生物的应用得到开发。N-氯化异氰尿酸作为干式漂白剂和卫生洗涤剂广泛用于配制洗碟剂、公共和工业清洁剂及游泳池消毒杀菌剂;三烷基和三(2-羟乙基)衍生物作为添加剂用于提高聚酯树脂的某些物理性能;三(2,3-环氧丙基)异氰尿酸用于制造耐久性粉末涂料。

2. 物理性质

氰尿酸为白色结晶状固体。无臭,味微苦。含两个结晶水的晶体密度(0℃)为1.768g/cm³。320~350℃时分解。能溶于水、热醇、吡啶、浓盐酸及热硫酸,不溶于冷甲醇、醚、丙酮、苯及氯仿。氰尿酸在水中和几种特殊溶剂(强极性溶剂)中的溶解度见表1和表2。氰尿酸的某些热力学数据见表3。

表 1 氰尿酸在水中溶解度

温度, °C	溶解度, % (重量)
10	0.15
25	0.2
90	2.6

表 2 25 °C 时氰尿酸溶解度

溶 剂	溶解度, % (重量)
吡啶	2.2
<i>N,N</i> 二甲基乙酰胺	3.0
<i>N</i> -甲基-2-吡咯烷酮	6.3
<i>N,N</i> 二甲基甲酰胺	7.2
二甲基亚砷	17.4
硫酸(96%)	14.1

表 3 氰尿酸热力学数据^[5]

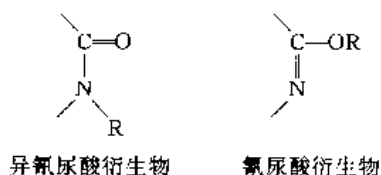
项 目	数据, kJ/mol (kcal/mol)
比热容	0.327 kJ/(mol·K)
燃烧热	918.4(219.5)
生成热	-690.4(-165)
汽化热	160.2(38.3)
NaOH 中和热	
一级氢	28.2(6.74)
二级氢	17.2(4.12)

氰尿酸是三元弱酸,其三级离解常数分别约为 10^{-7} 、 10^{-11} 、 10^{-14} ^[6]。相应的单钠盐、双钠盐和三钠盐的溶解度分别为 0.9、5.7、14.1 g/100ml^[-7]。氰尿酸饱和水溶液的 pH 值约为 4.5。由水中分离得到的氰尿酸是含两个结晶水的无色单斜晶体,在空气中风化形成无水化合物^[8]。高温下(320~350 °C 以上)氰尿酸分解生成异氰酸(HNCO)^[-9],因而氰尿酸也可以认为是异氰酸的三聚体,俗称三聚氰酸。

3. 化学性质

氰尿酸的化学性质基于环状三酰胺结构,具有酰胺的化学性质,即成盐反应、水解反应、*N*-卤化和烷基化等。有关环酰胺的化学性质见参考文献 [10]。

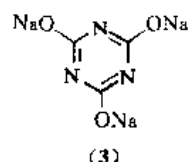
作为酰胺的化学性质,氰尿酸的化学反应通常是 N 原子上 H 被置换生成异氰尿酸衍生物,而 O 原子上 H 被置换生成氰尿酸衍生物的反应则很少发生。



氰尿酸在普通有机溶剂中低的溶解度限制了其参与化学反应。

3.1. 成盐反应

碱性溶液中,醇式结构的氰尿酸较酮式结构的异氰尿酸稳定,羟基上的 H 原子可被各种无机和有机阳离子所取代而生成氰尿酸盐,同时氰尿酸的溶解度也得到增加。能生成的氰尿酸无机盐有:铵盐、铜盐、镉盐、钙盐、钴盐、铜盐、混合铜钠盐、铅盐、镁盐、锰盐、汞盐、镍盐、钾盐、银盐、混合银铅盐、混合银钾盐、钠盐和锌盐;有机盐有:咖啡碱盐(caffeine)、辛可宁盐(cinchonine)、胍盐(guanidine)、奎尼定盐(quinidine)、喹啉盐(quinoline)、马钱子碱盐(strychnine)和三甲胺盐(trimethylamine)。氰尿酸二盐生成的种类较多,三盐生成的种类最少。氰尿酸三钠盐(trisodium cyanurate)[3047-33-4](3)。



种类繁多的氰尿酸盐还没有得到实际的应用价值,详见参考文献[5]。

3.2. 水解反应

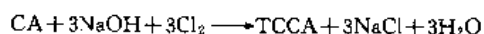
一般酰胺化合物能发生水解和醇解反应,然而异氰尿酸环却异常地稳定。在热的碱性溶液中只发生缓慢水解,而在酸性溶液中水解更加困难。如在 200 °C 硫酸介质中,一定压力下,氰尿酸只发生微量水解。氰尿酸这种稳定的酸性水解特性常用于提纯氰尿酸,因为其杂质如氨基三嗪能很快地发生水解而被除去。

3.3. N 原子上 H 取代反应

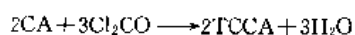
异氰尿酸分子中 N 原子上 H 可被卤素原子或烷基所取代生成系列异氰尿酸衍生物,这是氰尿酸最重要的化学性质。

3.3.1. 卤化反应

N-氯化异氰尿酸衍生物是由氰尿酸(CA)制取的最重要的商业产品,约占氰尿酸消耗量的 90%。在水溶液中,用氯气氯化氰尿酸和 NaOH 摩尔比为 1:3 的混合溶液可得 90% 收率的三氯异氰尿酸(TCCA)(4)^[11]。

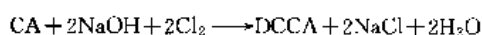


氰尿酸和光气直接反应也可得三氯异氰尿酸^[12]。

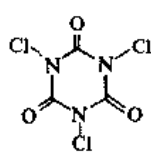


若氰尿酸和 NaOH 摩尔比为 1:2 时,在水溶液中

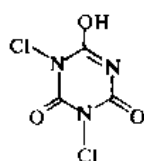
进行氯气氯化可得 90% 收率的二氯异氰尿酸 (DCCA) (5)^[11]。



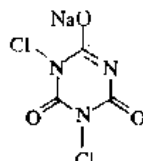
二氯异氰尿酸具有一般酸的性质,在水溶液中可用等当量的碱中和生成相应的盐^[13]。二氯异氰尿酸钠盐(6)和钾盐具有重要的工业应用价值,无水钠盐和含两个结晶水的钠盐($\text{NaDCC} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [51580-86-0] 均是工业产品^[14]。4mol 二氯异氰尿酸钾和 1mol 三氯异氰尿酸混合物也是工业产品,它是通过三氯异氰尿酸丙酮溶液和二氯异氰尿酸钾水溶液反应制备的^[15]。



(4)



(5)



(6)

某些 *N*-溴化异氰尿酸衍生物同样也可合成。如三溴异氰尿酸、二溴异氰尿酸、二溴异氰尿酸钠盐和钾盐等^[16]。

表 4 列出了一些 *N*-卤化异氰尿酸衍生物。

表 4 *N*-卤化异氰尿酸衍生物

名 称	缩写	CAS 登录号
三氯异氰尿酸	TCCA	[87-90-1]
二氯异氰尿酸	DCCA	[2782-57-2]
二氯异氰尿酸钠	NaDCC	[2893-78-9]
二氯异氰尿酸钾	KDCC	[2244-21-5]
三溴异氰尿酸	TBCA	[17497-85-7]
二溴异氰尿酸	DBCA	[15114-43-9]
二溴异氰尿酸钠	NaDBC	[15114-34-8]
二溴异氰尿酸钾	KDBC	[15114-46-2]

3.3.2. 烷基化反应

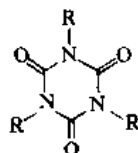
由于异氰尿酸环酰胺的化学性质,通常异氰尿酸环上 *N* 原子带有部分负电荷(通常是阴离子),可亲核进攻被极化了的带部分正电荷的 *C* 原子生成异氰尿酸有机衍生物。

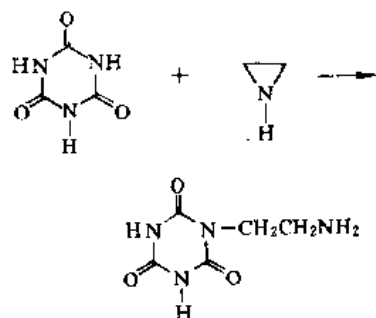
氰尿酸和 1-氮杂环丙烷在二甲基甲酰胺介质中反应,几乎等量地生成 2-氨基乙基异氰尿酸 [18503-66-7]^[17]。

氰尿酸烷基化反应通常只生成三取代异氰尿酸衍生物。表 5 是由氰尿酸合成的三烷基取代异氰尿酸衍生物。

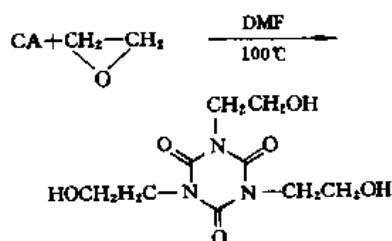
表 5 三烷基异氰尿酸衍生物

化 合 物	CAS 登录号	取代基 R	参考文献
三(2-羟基乙基)异氰尿酸	[839-90-7]	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	[18],[19],[22]
三(3-氯-2-羟基丙基)异氰尿酸	[7423-53-2]	$-\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{Cl}$	[20]
三(2,3-环氧丙基)异氰尿酸	[2451-62-9]	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$	[20],[21]
三烯丙基异氰尿酸	[1025-15-6]	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	[19],[25]
三苯甲基异氰尿酸	[606-03-1]	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	[25]
三(2-甲基烯丙基)异氰尿酸	[6291-95-8]	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	[25]
三(2-酮基丙基)异氰尿酸	[61050-97-3]	$-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	[26]
三(乙酯基甲基)异氰尿酸	[69455-18-1]	$-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	[19],[26]
三(羧甲基)异氰尿酸	[1968-52-1]	$-\text{CH}_2\text{COOH}$	[26],[27]
三(氨基甲酰甲基)异氰尿酸	[1843-48-7]	$-\text{CH}_2\text{CONH}_2$	[27]
三(正己烷基)异氰尿酸	[36761-61-2]	$-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	[28]
三甲基异氰尿酸	[827-16-7]	$-\text{CH}_3$	[5],[26],[29],[30]
三羟甲基异氰尿酸	[10471-40-6]	$-\text{CH}_2\text{OH}$	[31]
三(2-氰基乙基)异氰尿酸	[2904-28-1]	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	[19]
三(2-乙酯基乙基)异氰尿酸	[2904-39-4]	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	[19]
三(三苯基锡)异氰尿酸	[752-74-9]	$-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	[32]

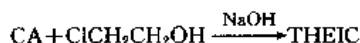




氰尿酸和环氧烷烃反应。100℃下,二甲基甲酰胺(DMF)介质中,氰尿酸和环氧乙烷反应几乎生成等量的三(2-羟基乙基)异氰尿酸(THEIC);和环氧丙烷反应生成相应的三(3-羟基丙基)异氰尿酸^[18,19]。110℃下,二氧六环介质中,碱催化作用下,氰尿酸和3-氯-1,2-环氧丙烷反应生成三(3-氯-2-羟基丙基)异氰尿酸^[20],该化合物在碱性溶液中脱除HCl转变成三(2,3-环氧丙基)异氰尿酸^[21]。



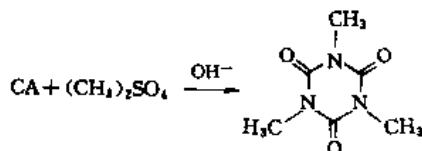
氰尿酸和有机氯化物反应。在加热和质子接受体存在条件下,氰尿酸亲核进攻有机氯化物,脱除HCl,生成相应的三取代异氰尿酸衍生物。在NaOH溶液中,氰尿酸和2-氯乙醇反应生成三(2-羟基乙基)异氰尿酸(THEIC)^[22]。



氰尿酸和2-氯乙醇、3-氯丙烯混合物反应生成羟基

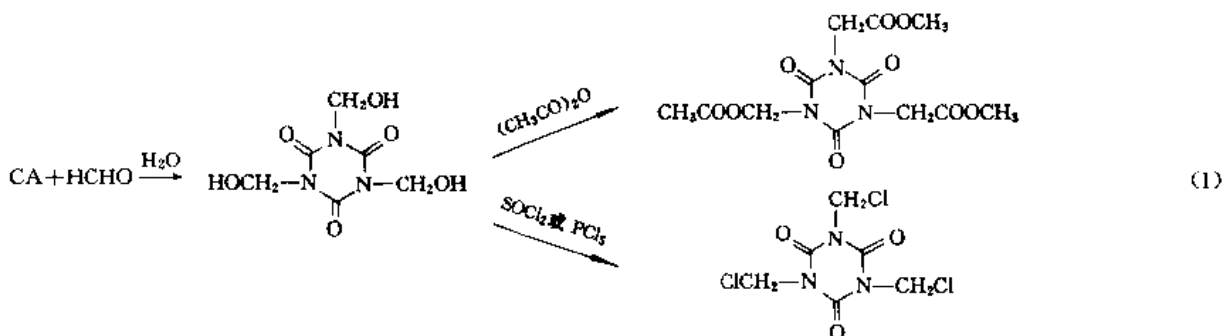
乙基和烯丙基三取代的异氰尿酸混合物^[23]。130℃下,邻二氯苯介质中,在三乙胺质子接受体存在下,氰尿酸与3-氯丙烯反应生成82%收率的三(烯丙基)异氰尿酸^[24,25]。同样条件下,使用相应的有机氯化物可合成:三苯甲基异氰尿酸(收率92%);三(2-甲基烯丙基)异氰尿酸(收率89%)^[19,25];三(2-酮基丙基)异氰尿酸(收率78%)和三(乙酯基甲基)异氰尿酸(收率94%)。三(乙酯基甲基)异氰尿酸酸性水解生成三(羧基甲基)异氰尿酸^[19,26]。此外,氰尿酸和2-氯乙酰胺反应生成三(氨基甲酰甲基)异氰尿酸(收率80%)^[27];氰尿酸和1-氯己烷反应生成三(正己烷基)异氰尿酸(收率71%)^[28]。

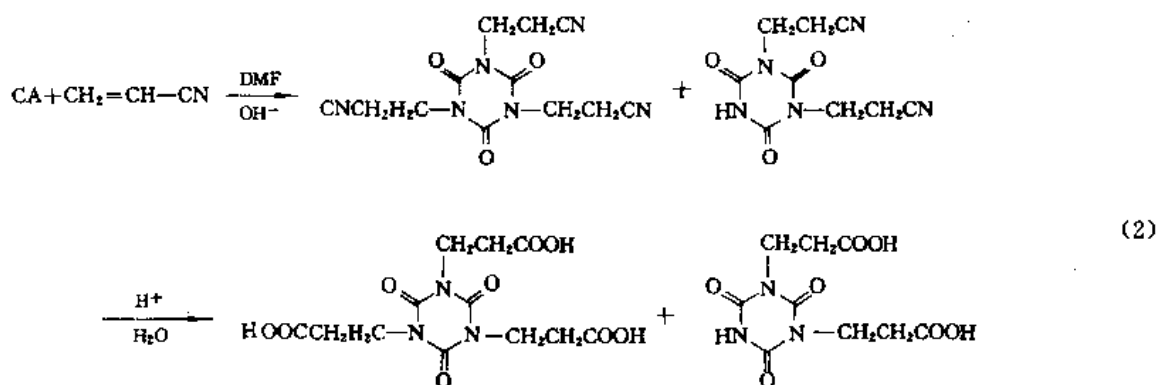
氰尿酸和甲基化试剂反应。氰尿酸于碱性介质中和硫酸二甲酯^[29]或重氮甲烷^[29]反应,生成三甲基异氰尿酸。将三甲基异氰尿酸[877-89-4]回流反应数小时后,经热重排反应也生成三甲基异氰尿酸。一般情况下,烷基异氰尿酸均可经热重排反应转变为烷基异氰尿酸^[5,30]。



将氰尿酸溶解在甲醛水溶液中,则生成三(羟甲基)异氰尿酸(THMIC)。THMIC和乙酰反应生成三(乙酰基甲基)异氰尿酸[54635-67-3];和亚硫酸氯(SOCl₂)或五氯化磷反应生成三(氯甲基)异氰尿酸[63579-00-0],见反应(1);和异氰酸苯酯在吡啶溶液中反应生成87%收率的三(N-苯氨基甲酰氧基甲基)异氰尿酸[21253-39-4]^[7,31]。

氰尿酸在N,N-二甲基甲酰胺碱性溶液中,于130℃条件下,和丙烯腈活泼双键发生加成反应生成三(2-氰基乙基)和二(2-氰基乙基)异氰尿酸[2904-27-0]。它们继续进行酸性水解生成相应的三(羧基乙基)异氰尿酸

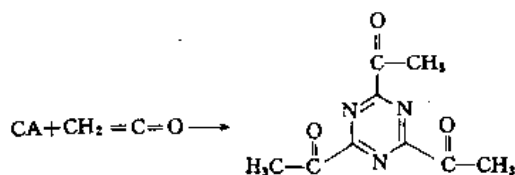




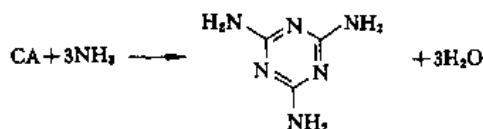
[2904-41-8]和 γ -(2-羧基乙基)异氰尿酸[2904-40-7],见反应(2)^[19]。在160~180℃和真空条件下,氰尿酸和氢氧化三苯锡[(C₆H₅)₃Sn(OH)]反应1h后生成三(三苯基基)异氰尿酸有机金属化合物^[32]。

3.4. C原子上OH取代反应

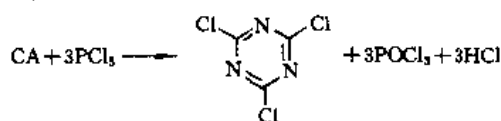
在丙酮溶液中,碱催化下,氰尿酸和乙烯酮反应高收率地生成三(乙酰基)氰尿酸[13483-16-4]而非三(乙酰基)异氰尿酸^[33]。三(乙酰基)异氰尿酸是由三(三丁基锡)异氰尿酸和乙酰氯的反应来制备^[34]。



氰尿酸和氨在350~400℃,加压催化作用下生成氰尿酸胺[108-78-1]。该温度下,氰尿酸发生分解生成的氰氢酸可能是上述反应的中间体^[35]。

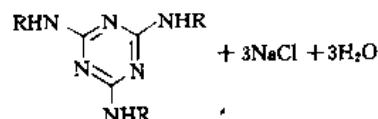
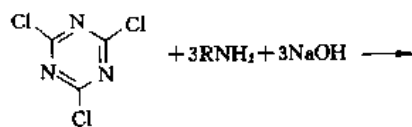
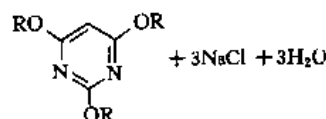
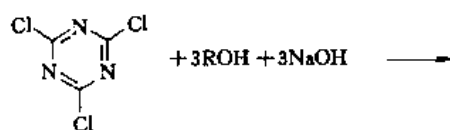


氰尿酸和五氯化磷反应生成氰尿酸酰氯^[36]。



氰尿酸酰氯中的氯具有酰基氯的化学反应性,不同于三氯异氰尿酸中的活性氯。碱性条件下,氰尿酸酰氯和醇、

酚和胺反应均可高收率地生成烷基、芳基和氨基氰尿酸^[37]。



3.5. 开环反应

氰尿酸的开环反应是其又一化学性质。将氰尿酸加热到200℃以上时缓慢开环分解;320~330℃以上时迅速开环分解,生成异氰酸[75-13-8]^[38,39]。氰尿酸开环过程中生成的异氰酸可进一步参与反应。氰尿酸和硼酸一起加热到200℃以上时生成一氮化硼(BN)^[40];和高沸点脂肪酸一起加热到250℃反应3h后高收率地生成相应的腈^[41];在二氧化碳气氛中,于350~550℃下,氰尿酸和碱金属碳酸盐反应生成相应的氰酸盐^[42];在惰性溶液中,于200℃下,氰尿酸和环氧烷烃反应约70%收率生成N-羟烷基噁唑烷酮^[43]。将氰尿酸和水合肼回流反应17h后,以71%收率生成碳酰肼(H₂NNHCONHNH₂)^[44]。

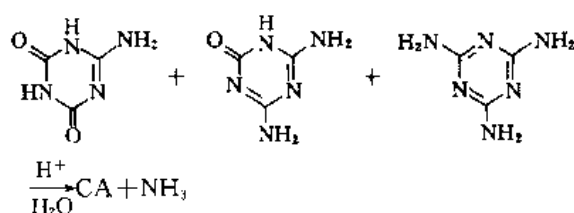
4. 制备方法

实验室制备氰尿酸是通过氰尿酸酰氯或氰尿酸胺水解

反应来进行^[45]。并经过在二甲基甲酰胺中重结晶或转化为钠盐和铵盐而进一步提纯。首先将粗氰尿酸产品溶于热的二甲基甲酰胺或氨水或甲醛溶液中,过滤除去杂质。冷却二甲基甲酰胺溶液并加入四氯化碳沉淀氰尿酸^[46],或酸化氨水溶液^[47],或加入 NaOH 于甲醛溶液中沉淀氰尿酸单钠盐^[48]。这两种方法的起始原料较为昂贵,一般不宜工业生产。

工业制备氰尿酸一直是通过尿素的高温热解反应来进行。将尿素在热解炉内加热到 200~300℃,反应数小时后得到氰尿酸固体粗品,然后用 H₂SO₄ 酸化、冷却、过滤、分离、干燥(200℃以下)即可得纯度大于 98% 的氰尿酸。

尿素在 200~300℃ 反应条件下,首先熔融脱氨生成缩二脲(H₂NCONHCONH₂)[108-19-0]和缩三脲(H₂NCONHCONHCONH₂)[556-99-0]。然后继续环化脱氨生成氰尿一酰胺、氰尿二酰胺、氰尿酸胺和 CA,变为固体。热解后期,传热阻力增加,反应速度降慢,必须小心操作,防止热解温度超过 300℃(产品在此温度下缓慢分解)。粗品氰尿酸中一般含有 20~30% 的杂质,主要是氰尿一酰胺(ammelide)[645-93-2]和氰尿二酰胺(ammelone)[645-92-1],还有少量的氰尿酸胺(melamine)[108-78-1]、尿素、缩二脲和缩三脲。用 15~20% 硫酸进行酸化水解,可将非环杂质转化为二氧化碳和氨,而氨基三嗪转变为氰尿酸。



热解尿素制氰尿酸消耗定额见表 6。

表 6 热解尿素制氰尿酸消耗定额^[60]

原料名称	规格	消耗定额, kg/t
尿素	99%	1200
硫酸	98%	560

氰尿酸的最终质量受热解条件和纯化条件的影响。加入氯化铵催化剂,控制热解温度为 260~270℃,用 7% 的盐酸纯化可获得高质量的氰尿酸^[49]。

从热解炉放出的氨气可以回收利用,不存在环境污染问题。然而酸化水解过程中产生的氨却转变为硫酸氢铵,造成严重的水污染。另一值得注意的问题是热解过程中产物粘壁,传热阻力增大,造成反应局部过热,影响收率。热解过程中存在的这类问题通过以下方法可以得到

解决:(1)在熔融的钛或合金中进行热解^[50];(2)热解前将粗产品的 60~90% 加入到原料尿素中^[51];(3)真空下热解^[52];(4)真空下在高沸点溶剂(如环丁酮或 N-环己烷基-2-吡啶咯烷酮)中热解^[53~55],其收率>90%,或加入低沸点溶剂消耗反应生成的氨^[56];(5)先生成氰尿酸胺[69455-21-6],然后再热解^[56];(6)在流动床中热解氰尿酸胺^[57];(7)先将尿素加热到 265℃ 反应 2h 生成初级尿素和缩二脲的液体混合物,然后在 240~270℃ 旋转热解炉中最后热解 10min^[58];(8)热解尿素盐,如盐酸脲,硫酸脲^[59]。

5. 产品规格和分析测试方法

氰尿酸产品一般是粗的白色晶体颗粒,10~100 目(0.14~2mm)的颗粒约占 85%。其产品规格范围如下:

氰尿酸含量, %	98.5~99
氰尿一酰胺+氰尿二酰胺, %	0~0.5
水分, %	0.1~1
灰分, ppm	50~1000
pH(0.25% 溶液或 10% 悬浮液)	4~5

纤维素薄层色谱分析可用来测定混合物(包括制备过程中所有中间体,即尿素、缩二脲、氨基三嗪类杂质)中氰尿酸含量^[61]。氰尿酸作为一元酸可用碱液滴定分析(pH=8.5),但由于弱酸如乙酸和杂质如氰尿一酰胺的干扰而受到限制。氰尿酸和氰尿酸胺能生成溶解度极小的盐,所以通常用氰尿酸胺沉淀氰尿酸,然后进行重量分析来测定氰尿酸含量^[62]。此法也用于氰尿酸含量的现场测试。此外,氰尿酸也可用氢氧化四丁基胺进行电位滴定分析^[63,64]。

6. 毒性、安全和环境保护

氰尿酸是基本无毒(口服和皮下注射)、无刺激性(皮肤和眼睛)物质^[65]。小鼠经口半数致死量 LD₅₀ 为 7700mg/kg,兔眼轻度刺激数据为 500mg/24h,轻度冲洗刺激数据为 20mg/24h^[66]。重要异氰尿酸衍生物的小鼠经口半数致死量 LD₅₀ 为:①二氯异氰尿酸钠 1670mg/kg;②二氯异氰尿酸钾 220mg/kg;③三氯异氰尿酸 750mg/kg^[65]。接触或直接使用这些化合物作为漂白剂、清洁剂和泳池杀菌剂,应用时均是安全的。

由于氰尿酸的热稳定性和相对惰性,接触使用氰尿酸无任何危险。但吞入、吸入、或通过皮肤吸收氰尿酸是有害的。高浓度氰尿酸严重破坏粘膜、上呼吸道、眼睛和皮肤组织。经常暴露在氰尿酸中可能引起感觉迟钝、咳嗽、喘气、呼吸困难、头痛、恶心和呕吐等症状^[66]。所以应当避免吸入其尘埃、接触眼睛和吞入口中。

氯化异氰尿酸在干燥、无污染、远离火源和热源的情况下是稳定的,但它们是活性氯化物,是强氧化剂,必须小心操作,应避免其接触危险物质。

N-氯代衍生物作为漂白剂、清洁剂和杀菌剂应用时最终产物为氰尿酸^[68,70]。而氰尿酸可以在厌氧条件下^[67]、于土壤^[68]和爆气装置中^[66,67]稳定地发生生物降解。氰尿酸和其衍生物造成的环境问题主要来源于制造过程。

200℃以上,氰尿酸开始分解形成剧毒的异氰酸。

7. 贮存和运输

氰尿酸应贮存于干燥地方,应防热、防晒、防潮。运输带运输时应接地以防静电。氰尿酸疏松堆密度为800~900g/L,可采用塑料桶或内衬塑料袋的铁桶包装。贮存过程中要防止局部过热^[60]。

8. 用途

绝大多数氰尿酸产品用于生产二氯异氰尿酸钠(NaDCC)、二水二氯异氰尿酸钠(NaDCC·2H₂O)、二氯异氰酸钾(KDCC)、三氯异氰尿酸(TCCA)和KDCC:TCCA(摩尔比)=4:1的混合物,*N*-氯代异氰尿酸衍生物性质见表7。这些产品是洗涤剂、家用漂白剂、公共和工业用清洁剂、自动洗碟洗涤剂、普通卫生洗涤剂的基本组分,更重要的是作为游泳池消毒杀菌剂。选择*N*-氯代异氰尿酸盐主要取决于溶解度、有效氯和pH值。三氯异氰尿酸有效氯含量最高,但溶解度远小于二氯异氰尿酸盐。三氯异氰尿酸和二氯异氰尿酸盐热稳定性好,尤其是NaDCC·2H₂O,长期贮存不影响有效氯含量,较普通氯漂白剂次氯酸钠盐和钙盐优越。

表7 *N*-氯代异氰尿酸衍生物性质

性质	NaDCC	NaDCC·2H ₂ O	KDCC	TCCA
理论有效氯, %	64.5	55.4 ^①	60.1	91.5
1%浓度 pH 值	5.8~7.0	5.8~7.0	5.9~6.7	2.0~3.7
25℃水溶解度 g/100ml	22.7	>22.7 ^①	9.0	1.2

① 实际值取决于结晶水含量。

氰尿酸能够抑制有效氯的日光(紫外光)破坏,作为游泳池有效氯的稳定剂而得到应用。20~40ppm 氰尿酸浓度就使有效氯的失活速度降低5~10倍^[71]。氰尿酸可作为反刍类动物食物中氮的来源^[72,73]。此外,氰尿酸通过加热到450~650℃进行分解作为氢氰酸的来源^[74]。

N-烷基取代异氰尿酸衍生物主要应用于塑料工业中^[7,75]。三(烯丙基)异氰尿酸(TAIC)是多功能团端烯高聚物单体,其均聚物是较硬的、热阻大的、具有优良电特性的聚合物。和不饱和聚酯树脂,或其他不饱和单体如苯乙烯共聚可制备各种具有特殊性能的高分子材料。还可作为聚乙烯、聚氯乙烯和乙烯-丙烯聚合物的交联

剂^[76~78]。二(2-羟乙基)异氰尿酸(THEIC)作为聚氨基甲酸乙酯、聚酯和醇酸树脂的交联剂用于导线瓷漆和电子清漆的制造过程中,能增加树脂的附着力,提高热阻和耐候性,具有较好的机械、化学、电学特性,广泛用于电动机、电视显像管和变电器等的制造中^[24,79]。三(2,3-环氧丙基)异氰尿酸(TGIC)用于耐候性环氧树脂粉末涂料的制造^[20,80,81]。三(2-羧基乙基)异氰尿酸用于制造水性醇酸树脂,该酯用作聚氯乙烯和润滑油的增塑剂^[82,83]。

9. 经济概况

全世界氰尿酸的生产能力约50kt/a,其中90%用于生产*N*-氯代异氰尿酸衍生物。美国FMC公司和孟山都公司是最大的两个制造商,氰尿酸总年生产能力为38kt。此外,生产氰尿酸的还有Olin公司(美国),Chlor-Chem有限公司(英国),APC公司(法国),Shikoku Kasei公司(日本),Nissan化学公司(日本),Delsa公司(西班牙)^[84]。各主要制造商均生产氯代衍生物。美国Allied化学公司和Toyomenka公司生产TAIC和THEIC产品。

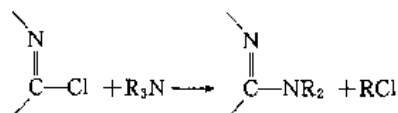
中国生产厂家有:成都化工研究所实验厂,天津新新制药厂,芜湖日新化工厂,石家庄市试剂厂,邯郸市滏阳化工厂等。

10. 重要衍生物

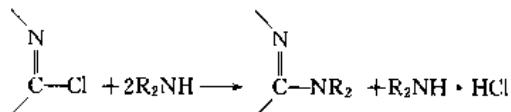
10.1. 氰尿酸氯

氰尿酸氯(cyanuric chloride)[108-77-0],学名2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪(2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine),别名三聚氯氰(tricyanogen chloride),C₃N₃Cl₃,分子量184.41,是具有辛辣气味的无色单斜晶体。熔点146℃,沸点194℃(746mmHg)。密度(20℃固态)为1.92g/cm³; (150℃,熔融)为1.48g/cm³。溶于四氯化碳、氯仿、苯、乙醚、乙腈、丙酮及二氧杂环己烷,极微溶于水,易于水解。

氰尿酸氯在无水条件下可作为氯化试剂,和醇或叔胺生成烷基氯^[85,86],和羧酸反应生成酰基氯^[87]。

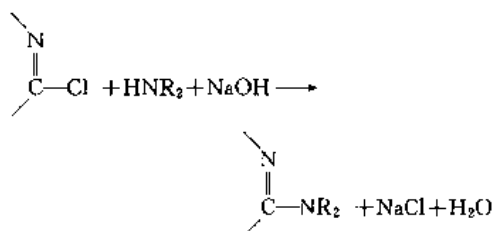


通常,氰尿酸氯的化学反应和酰基氯一样生成HCl。



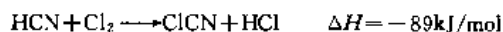
氰尿酸氯在冰水中可稳定存在12h。在30℃水中,1h内约40%氰尿酸氯水解转化为氰尿酸。这一特性常用来

和强亲核试剂反应,如醇、硫醇、伯胺、仲胺等^[88]。通过温度调节可控制取代程度。胺取代时,一般情况下,0~5℃时置换一级氯,30~50℃二级氯,70~100℃三级氯^[89]。NaOH、NaHCO₃、Na₂HPO₃和叔胺可作为 HCl 的清除剂^[90]。



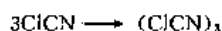
氰尿酸氯的生产通常是由氯氰聚合而成,生产氯氰的方法多种,一般采用氰尿酸和氯化钠法。

(1) 氢氰酸法 氰化氢和氯气在 20~40℃的合成塔中反应生成氯氰和氯化氢气体^[91]。



经水洗干燥后进入固定床反应器进行聚合,活性炭为催化剂,控制反应温度为 300℃以上^[92,93]。生成的气态氰尿酸氯冷却为熔融体或固体产品^[94,95]。经计量打入容器桶内,或配成溶液进一步反应应用。尾气氯氰经净化后回收循环使用。反应过程中氯氰收率 95%以上,氰尿酸氯收率 90%以上。

(2) 氯化钠法 将氯化钠配成 15%水溶液,通入氯气反应生成氯氰,氯氰经冷凝、干燥后送入活性炭催化剂的固定床反应器中聚合生成氰尿酸氯^[60]。



氰尿酸氯是生成高效、低毒均三氮苯除草剂和杂虫剂的重要中间体,也是生成荧光增白剂、涤纶等多种合成纤维活性染料中间体,还可用作表面活性剂、织物防缩水利、炸药、聚合物防老剂等生产的原料^[96]。

氰尿酸氯属毒性化学品,老鼠经口半数致死量 LD₅₀为 485mg/kg,小兔皮肤中度刺激数据为 500mg/24h,兔眼重度刺激数据为 50mg/24h^[66]。氰尿酸是一种强烈催泪剂,对鼻、眼粘膜有强烈的刺激作用,皮肤接触易产生红斑。

氰尿酸氯的世界生产能力超过 100kt/a,其中 80%用于生产农药,尤其是除草剂,中国生产能力较小,年需进口约 2000t。目前由化工部晨光化工研究院等单位开发成功了气相一步法合成工艺。该工艺路线短,副产品盐酸浓度高,便于综合利用,达到国际先进水平^[97]。

中国氰尿酸氯的最大生产厂家为营口有机化工厂,年生产能力 3000t/a。其他生产厂家有抚顺市染料化工厂,上海染料化工九厂,吉林省通化市第三化工厂,四平市化工实验厂。

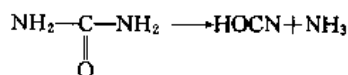
10.2 氰尿酸胺

氰尿酸胺 (cyanuramide) [108-78-1], 学名 2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪 (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine), 又名蜜胺 (melamine)、三聚氰胺 (cyanuric triamide), 分子式 C₃H₆N₆, 分子量 126.12, 是一白色单斜晶体。微溶于水、乙二醇、甘油、吡啶和乙醇, 不溶于乙醚、苯、四氯化碳。密度 (14℃) 为 1.573g/cm³, 熔点为 354℃, 加热升华。急剧加热分解。本品低毒, 无刺激性, 在一般情况下较为稳定。老鼠经口半数致死量 LD₅₀为 316mg/kg, 兔眼温和刺激数据为 500mg/24h^[98]。

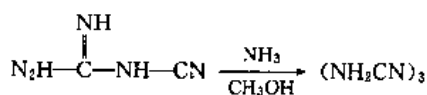
氰尿酸胺具有伯胺性质, 和甲醛缩合可制取三聚氰胺树脂, 可用于塑料及油漆工业。其改性树脂可作色泽鲜艳、耐久、硬度好的金属涂料。也可作为织物防褶皱防缩处理剂。还可用作制备粘接剂、固定剂、硬化剂和聚氨酯涂料的流平剂^[60,99]。

氰尿酸胺的工业生产方法基本有二种^[99]。

(1) 尿素常压气相催化合成法 以氨气为载体, 硅胶为催化剂, 尿素在 380~400℃温度下发生分解反应生成氰酸, 再进一步聚合生成氰尿酸胺。然后冷却, 溶解, 除去杂质, 重结晶过滤, 烘干得成品。



(2) 双氰胺合成法 双氰胺在甲醇溶液中, 在 200℃条件下和氨气反应生成氰尿酸胺, 经精制后得成品。



两种生产方法消耗定额见表 8。

表 8 两种生产方法消耗定额^[60]

方法	原料	规格	消耗定额, kg/t
尿素法	尿素	工业品	3800
	液氨	99%	500
双氰胺法	双氰胺	98%	1180
	液氨	99.5%	30

氰尿酸胺应贮存在阴凉、干燥、通风处。应防晒、防热、防潮, 严防高温下贮运。

中国生产厂家有北京油漆二厂、天津卫津化工厂、上海长风化工厂、上海助剂厂、成都望江化工厂、杭州化工厂、广州江心化工厂等。

参考文献

- [1] Elguero, J. et al., in Katritzky, A. R., Boulton, A. J. (eds), "The Tautomerism of Heterocycles", suppl. 1, pp. 138~139, Academic Press, Inc., New York, 1976.
- [2] Cignitti, M., Paoloni, L., *Spectrochim. Acta*, **20**, 211 (1964).
- [3] Katritzky, A. R., Lagowski, J. M. in Katritzky, A. R. (ed.), "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 1, p. 387, Academic Press, Inc., New York, 1963.
- [4] Quirke, J. M. E., in Boulton, A. J., McKillop, A. (eds), "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", vol. 3, pp. 457~530, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [5] Smolin, E. M., Rapoport, L. in Weissberger, A. (ed.), "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", vol. 13, pp. 17~146, Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
- [6] "Gmelin", System no. 14, "Carbon", D1, 366~381.
- [7] "FMC Chemicals, Cyanuric Acid", Product Promotion Bulletin, 10B, 1965.
- [8] Billows, E., *Z. Kristollogr Mineral*, **46**, 481 (1908).
- [9] Hoover, F. W., Stevenson, H. B., Rothrock, H. S., *J. Org. Chem.*, **28**, 1825 (1963); Zobrist, F., Schinz, H., *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2380 (1952).
- [10] Hatgreaves, M. K., Pritchard, J. G., Dave, H. R., *Chem. Rev.*, **70**, 439 (1970).
- [11] US 2969360 (1961), Westfall, R. H. (FMC Corp.).
- [12] US 3993649 (1976), Sawhill, D. L., Schiessl, H. W. (Olin Corp.).
- [13] US 3299060 (1967), Kovalsky, S. J., Olson, R. A. (FMC Corp.); US 3035054 (1962), Symes, W. F., Hadzakyriakides, N. S. (Monsanto Co.).
- [14] US 3803144 (1974), US 3 818 004 (1974), Berkowitz, S. (FMC Corp.).
- [15] US 3272813 (1966), Symes, W. F. (Monsanto Co.).
- [16] Morita, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31**, 347 (1958); Gottardi, W., *Monatsh Chem.*, **98**, 507, 1613 (1967).
- [17] Milstein, N., *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 275 (1968).
- [18] Cummins, R. W., *J. Org. Chem.*, **28**, 85 (1963).
- [19] Frazier, T. C., Little, E. D., Lloyd, B. E., *J. Org. Chem.*, **25**, 1944 (1960).
- [20] US 2809942 (1957), Cocke, H. G. (Devoe & Reynolds, Co., Inc.).
- [21] US 3547918 (1967), Porret, D., Metzger, K., Heer, A. (Ciba-Geigy).
- [22] Sayigh, A. A., Ulrich, H., *J. Chem. Soc.*, 3148 (1961).
- [23] GB 961624 (1964), (Spencer Chemical Co.).
- [24] Allied Chemical Corp., "Triallyl Isocyanurate", Product Bulletin, 1973.
- [25] US 3075979 (1963), Tazuma, J. J., Miller, R. (FMC Corp.).
- [26] FMC Corp., "Cyanuric Acid, Technical Data Bulletin", New York, 1965.
- [27] GB 988631 (1965), (Spencer Chemical Co.).
- [28] US 3249607 (1966), Taub, B., Hino, J. B. (Allied Chemical Corp.).
- [29] Slotta, K. H., Tschseche, R., *Ber.*, **60B**, 301 (1964).
- [30] Paoloni, L., Tosato, M. L., *Ann. Chim. (Rome)*, **54**, 897 (1964).
- [31] Pazenko, Z. N., Chovnik, L. I., *Ukr. Khim. Zh.*, **30**, 195 (1964).
- [32] US 3326906 (1967), Stamm, W. A. (Stauffer Chemical Co.).
- [33] US 3318888 (1967), Blumbergs, J. H., MacKellar, D. G. (FMC Corp.).
- [34] Freireich, S., Gertner, D., Zikha, A., *J. Organometal. Chem.*, **35**, 303 (1972).
- [35] US 3112312 (1963), Veltman, P. L., Fisher, E. (Grace, W. R. and Co.).
- [36] Yoshida, Z., Oda, R., *J. Chem. Soc. (Jpn.)*, **56**, 92 (1953); *CA*, **49**, 4679 (1955).
- [37] Piepenbrink, H. F., in Muller, E. (ed.), "Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)", Sauerstoffverbindungen III, vol. 8, p. 226, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, FRG, 1952.
- [38] Hoover, F. W., Stevenson, H. B., Rothrock, H. S., *J. Org. Chem.*, **28**, 1825~1830 (1963).
- [39] Linbard, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **236**, 200~208 (1938).
- [40] Sayigh, A. A., Ulrich, H., *J. Chem. Soc.*, 3148~3149 (1961); GB 951280 (1964), O'Connor, T. E. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).
- [41] US 2444828 (1948), Kaplan, W. (Sun Chemical Corp.).
- [42] GB 710143 (1954), Bann, B., Miller, S. A. (British Oxygen Co.).
- [43] US 3194810 (1965), Formaini, R. L., Little, E. D. (Allied Chemical Corp.).
- [44] US 3258485 (1966), Argyle, C. S. (Whiffen and Sons).
- [45] US 2768167 (1956), Marzluff, W. F., Sutherland, L. H. (American Cyanamid Co.).
- [46] US 2905671 (1959), Christian, J. D., Lard, E. D. (Grace, W. R. & Co.).
- [47] US 3172886 (1965), Christoffel, I., Schutz, D. P. (Allied Chem. Corp.).
- [48] US 2712002 (1955), Lundberg, L. A. (American Cyanamid Co.).
- [49] 乔桂芝等, 辽宁化工, **4**, 36 (1989).
- [50] US 3275631 (1966), Yanagizawa, H. (Shikoku Kasei Kogyo Co.).
- [51] US 2943088 (1960), Westfall, R. H. (FMC Corp.).
- [52] Shishkin, N. P., Finkel'shtein, A. I., *J. Appl. Chem. USSR*, **42**, 446 (1969).

- [53] US 3563987 (1971), Berkowitz, S. (FMC Corp.), US 3954751 (1976), Fuchs, H. and Co-workers (BASF AG).
- [54] 陈慎贵, 陈德娟, 江苏化工, **4**, 40~41 (1989).
- [55] 王庆桥, 四川化工, **4**, 14~15 (1992).
- [56] US 3318887 (1967), Moore, W. P., Fitz-William, Jr. (Allied Chem. Corp.); US 3154545 (1964), Symesand, W. F. et al. (Monsanto Co.).
- [57] US 3394136 (1968), Moore, W. P., Elliott, D. E. (Allied Chem. Corp.).
- [58] US 3093641 (1963), Formaini, R. L. (Allied Chem. Corp.).
- [59] Schiltknecht, F. J., *Promotionsarb.* (Zurich), 3403 (1963); CA, **63**, 5647 (1965).
- [60] 化学工业部科学技术情报研究所编, 《化工产品手册·有机化工原料》, 下册, 574~579 页, 化学工业出版社, 北京, 1985 年。
- [61] Mlochowski, J., Skrowaczewska, Z., *Chem. Anal.* (Warsaw), **15**, 871 (1970); CA, **74**, 13646 (1971).
- [62] Nebbia, L. et al., *Chim. Ind. (Milan)*, **39**, 81 (1957).
- [63] Harlow, G. A., Noble, C. M., Wyld, G. E. A., *Anal. Chem.*, **28**, 784~791 (1956).
- [64] Cundiff, R. C., Markunas, P. C., *Anal. Chem.*, **28**, 792~797 (1956).
- [65] Canelli, E., *Am. J. Public Health*, **64**, 155 (1974).
- [66] "The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data", ed. II, vol. I, p. 946, Sigma-Aldrich Corp., USA, 1988.
- [67] Saldick, J., *Appl. Microbiol.*, **28**, 1004~1008 (1974).
- [68] Wolf, D. C., Martin, J. P., *J. Environ. Qual.*, **4**, 134~139 (1975).
- [69] Jensen, H. L., Abdel-Ghaffar, A. S., *Arch. Microbiol.*, **67**, 1 (1969).
- [70] US 4274955 (1978), Zeyer, J., Hutter, R., Mayer, P. (Giba-Geigy).
- [71] US 2988471 (1961), Fuchs, R. J., Lichtman, I. A. (FMC Corp.).
- [72] US 2803332 (1957), Anderson, P. C., Rapp, J. L. C. (Food Service Corp.).
- [73] US 2768895 (1956), Kamlet, J. (J. Kamlet).
- [74] FR 1328696 (1962), East, R. B. (Olin mathieson).
- [75] Monsanto, "Cyanuric Acid", Bulletin no. IC/505/233.
- [76] Gillham, J. K., in Bikales, N. (ed.), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 1, pp. 760~770, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
- [77] US 3108902 (1963), Galli, J. R., Johnson, R. B. (Boing Airplane Co.).
- [78] US 3044913 (1962), Lundberg, L. A. (American Cyanamid).
- [79] US 3088948 (1963), Little, E. D., Poon, B. T. (Allied).
- [80] *Chem. Mark. Rep.*, **5** (June 20 1977); *Chem. Ind. Notes*, **6** (30), 28376Z (1977).
- [81] Ciba Geigy, "Merkblatt Araldit", PT810, Publ. no. 24383.
- [82] GB 912 563 (1961), (Spencer Chemical Co.).
- [83] Yanagizawa, H., *Plast. Ind. News*, 16~18 (1968).
- [84] *Chem. Age*, **2** (July 1, 1977); *Chem. Mark. Rep.*, **7** (May 30, 1977); *Chem. Week*, **34** (Mar. 2, 1977).
- [85] Sandler, S. R., *J. Org. Chem.*, **35**, 3967~3969 (1970).
- [86] Kober, E., Raetz, R., *J. Org. Chem.*, **27**, 2509 (1962).
- [87] Venkataraman, K., Wagle, D. R., *Tetrahedron Lett.*, **30**, 37 (1979).
- [88] Degussa, "Cyanuric Chloride", *Product Bulletin*, 1985.
- [89] Fierz-David, H., Matter, M., *J. Soc Dyers Colour*, **53**, 424 (1937).
- [90] Quirke, J. M. E., in Boulton, A. J., McKillop, A. (eds), "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", vol. 3, p. 483, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [91] US 2672398 (1950), Huemer, H., Schulz, H., Pohl, W. (Degussa).
- [92] US 2491459 (1945), Thurston, J. T. (American Cyanamid).
- [93] DE 842067 (1950), Humer, H., Schulz, H. (Degussa).
- [94] US 2734058 (1956), Schulz, H., Huemer, H. (American Cyanamid).
- [95] US 4245090 (1981), Goedecke, R., Liebert, M., Nischk, W., Plotz, W., Puschner, K. (Degussa).
- [96] 章恩规主编, 《精细有机化学产品技术手册》, 上册, 552~553 页, 科学出版社, 北京, 1991 年。
- [97] 中国化工报, 1995 年 3 月 3 日, 第二版。
- [98] "The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data", ed. I, vol. I, p. 2201, Sigma-Aldrich Corp., USA, 1988.
- [99] 章恩规主编, 《精细有机化学产品技术手册》, 下册, 1129~1130 页, 科学出版社, 北京, 1991 年。

qingtanhuahewu

氰碳化合物 Cyanocarbons

张 黯 北京化工大学应用化学系

1.	概述	175	3.3.4.	电荷转移络合物的生成	179
2.	四氰基乙烯	176	3.3.5.	负离子·自由基的生成	179
2.1.	合成方法	176	3.3.6.	聚合反应	179
2.2.	物理性质	176	4.	三氰基甲烷	179
2.3.	化学性质	176	5.	四氰基甲烷	179
2.3.1.	催化加氢或还原	176	6.	六氰基乙烷	180
2.3.2.	亲核加成	177	7.	1,1,2,3,3-五氰基丙烯	180
2.3.3.	与含 α -氢原子的酮加成	177	8.	六氰基-1,3-丁二烯	180
2.3.4.	Diels-Alder 加成	177	9.	二氰基乙炔	180
2.3.5.	取代反应	177	10.	六氰基苯	181
2.3.6.	电荷转移络合物的生成	177	11.	氧杂氰碳化合物——四氰基环氧乙烷和 四氰基呋喃	181
2.3.7.	负离子·自由基的生成	177	11.1.	四氰基环氧乙烷	181
2.3.8.	聚合反应	178	11.1.1.	合成方法	181
2.3.9.	与有机金属化合物的反应	178	11.1.2.	物理性质	181
3.	3,6-二(二氰基亚甲基)-1,4-环己二烯	178	11.1.3.	化学性质	181
3.1.	合成方法	178	11.2.	四氰基呋喃	182
3.2.	物理性质	178	12.	硫杂氰碳化合物——四氰基噻吩	182
3.3.	化学性质	178	13.	氮杂氰碳化合物——四氰基吡咯	182
3.3.1.	还原	178	14.	毒性	183
3.3.2.	亲核加成	178	参考文献		183
3.3.3.	取代反应	179			

1. 概述

氰碳化合物(cyanocarbons)是指由碳原子和氰基组成的有机化合物,例如,四氰基甲烷 $C(CN)_4$ 、四氰基乙烯 $(NC)_2C=C(CN)_2$ 、二氰基乙炔 $NCC\equiv CCN$ 和六氰基苯 $C_6(CN)_6$ 等^[1]。但是,实际上,像三氰基甲烷 $CH(CN)_3$ 、1,1,2,3,3-五氰基丙烯 $C(CN)_2=C(CN)-CH(CN)_2$ 和五氰基苯 $C_6H(CN)_5$ 等这些分子中仍然含有极少数氢原子的化合物,也称之为氰碳化合物。之所以也称之为氰碳化合物,是因为它们分子中的众多的氰基使这些化合物的性质与其母体化合物显著不同——具有独特的一类性质^[2]。在氰碳化合物中,像四氰基甲烷等分

子中不含氢原子的,也叫做全氰碳化合物(per-cyanocarbon)。

氰基是一个强的拉电子基——强的拉电子诱导效应和共轭效应(或共振效应)。由于强的拉电子效应,当众多的氰基取代有机化合物分子中的氢原子后,会显著地改变化合物的原有性质。对于C—H键,则是增强其酸性。分子中的氰基越多,C—H键的酸性越强。如表1所示^[3]。

在有机化合物中, CH_4 的酸性属于最小的一类; CH_3CN 的酸性与乙炔($pK_a=25$)相近; $CH_2(CN)_2$ 的酸性与酚类($pK_a=8\sim 11$)相近;而 $CH(CN)_3$ 的酸性则与盐酸($pK_a=-7$)相近,已经是一个强酸了。氰基通过

表1 C—H 键的酸性强度

化 合 物	p <i>K</i> _a (近似值)
H ₃ C—H	48
(NC)H ₂ C—H	25
(NC) ₂ HC—H	11
(NC) ₃ C—H	-5

强的拉电子效应,分散碳负离子上的负电荷,使碳负离子稳定,有利于碳负离子的生成,从而促进C—H键的电离,增强其酸性。对于C=C双键(或C≡C叁键、共轭π键),则是把富有电子的C=C双键转变成为缺少电子的C≡C双键,结果是:(1)有利于与亲核试剂(而不是与亲电试剂)反应;(2)在Diels-Alder反应中,成为高活性的亲双烯体,(3)从π电子给体转变成为π电子受体,从而能与π电子给体,例如芳烃,生成π络合物;(4)较易获得电子,生成稳定的负离子-自由基等。

氰基中的碳原子是 sp 杂化。氰基与碳原子连接时,C—C ^{sp} ≡N 3个原子是直线型的,绕着C—C单键转动时,构象不变。因此,氰基的空间效应(或立体效应)是小的。

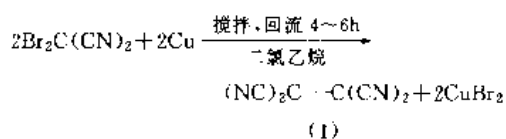
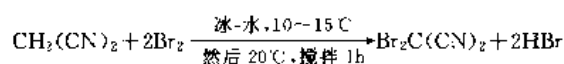
氰碳化合物为数不多。这里首先介绍四氰基乙烯。这不仅是因为四氰基乙烯是研究得最多的一个氰碳化合物,而且还因为了解了四氰基乙烯的化学后,有助于了解其他氰碳化合物的化学^[27]。

2. 四氰基乙烯

1958年,T.L.Cairns等人第一次合成了四氰基乙烯(tetracyanoethylene, ethenetetracarbonitrile, TCNE) [670-54-2] (1)^[4], C₂N₄, 分子量128.09。

2.1. 合成方法

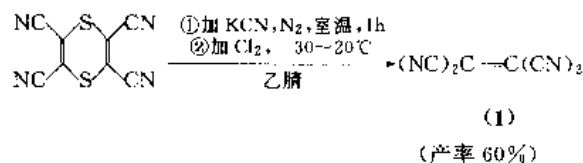
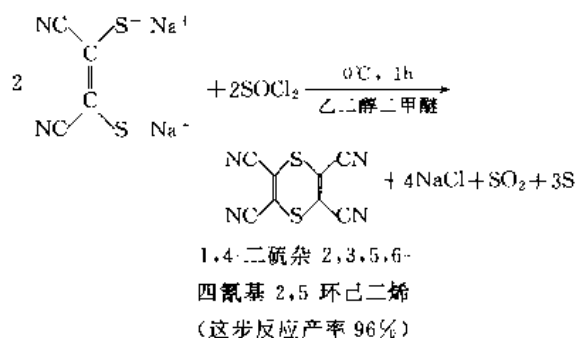
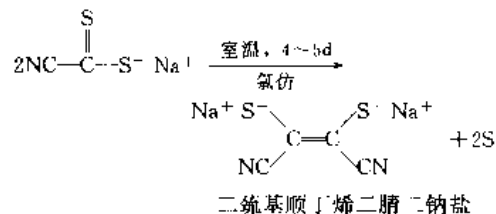
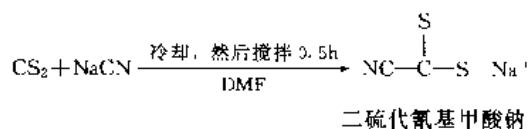
实验室中,合成TCNE最简便的一个方法是丙二腈(二氰基甲烷)的二元溴化,然后用铜粉脱溴^[4~6]。



(两步反应总产率30~40%)

从工业生产的观点来看,由于原料价廉易得,通过下

列反应合成TCNE是合适的^[7~10]。



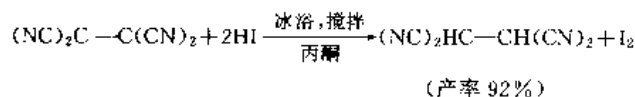
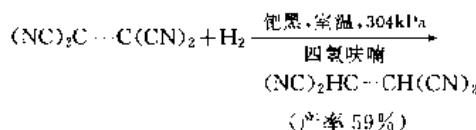
2.2. 物理性质

TCNE是无色晶体,120℃以上升华,熔点198~200℃(闭管),沸点223℃,密度1.318g/cm³,热稳定性较高,蒸气加热到600℃尚不分解。但是,TCNE遇水则缓慢分解,有氰化氢生成^[4,11~12]。

2.3. 化学性质

2.3.1. 催化加氢或还原

TCNE既可催化加氢,也可被还原剂(例如氢碘酸、巯基化合物等)还原,生成1,1,2,2-四氰基乙烷^[13]。

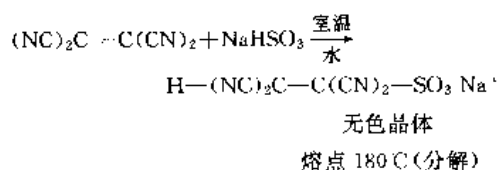
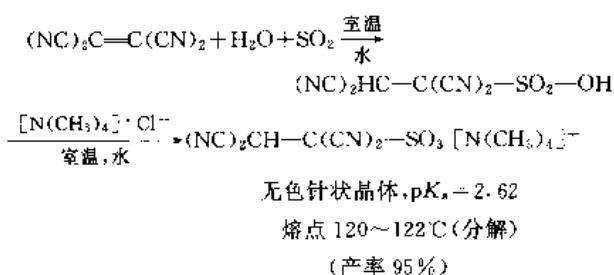


产物 1,1,2,2-四氰基乙烷是无色晶体, 165~170℃ 分解(不熔化), 不如 TCNE 稳定, 即便在避光的条件下, 也会逐渐变为棕黑色、黑色。由于分子中含有较多的氰基, 它是一个酸, 酸性强度 ($pK_a=3.6$) 与羧酸 ($RCOOH$, $pK_a=4\sim5$) 相近, 溶于碳酸氢钠溶液。

1,1,2,2-四氰基乙烷易被氧化剂氧化, 例如, 在沸腾的苯溶液中可被 PbO_2 、 $FeCl_3$ 等氧化, 生成 TCNE。

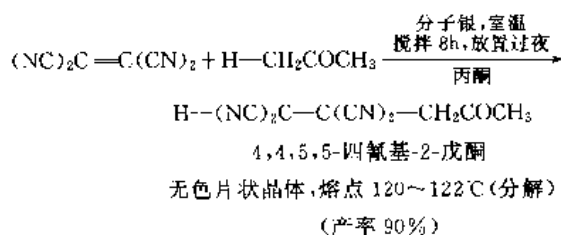
2.3.2. 亲核加成

TCNE 容易与亚硫酸或亚硫酸氢钠加成——亲核加成, 生成 1,1,2,2-四氰基乙烷磺酸或其钠盐^[13]。



2.3.3. 与含 α -氢原子的酮加成

在分子银 (molecular silver) 的催化下, TCNE 还与含有 α -氢原子的酮加成, 生成 $\beta, \beta, \gamma, \gamma$ -四氰基酮。例如^[13]:

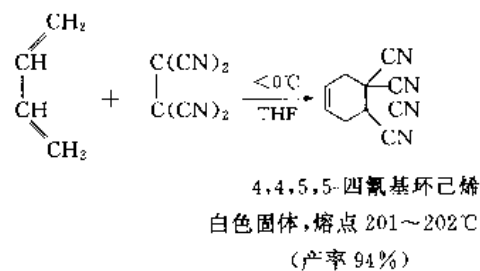


在催化量的醇或水的存在下, 在 THF 中回流 TCNE 与上述的酮, 也可得到 $\beta, \beta, \gamma, \gamma$ -四氰基酮^[11,14]。

不含 α -氢原子的酮, 例如 $(CH_3)_3C-CO-C(CH_3)_3$ 和 $Ph-CO-Ph$, 则不发生反应。

2.3.4. Diels-Alder 加成

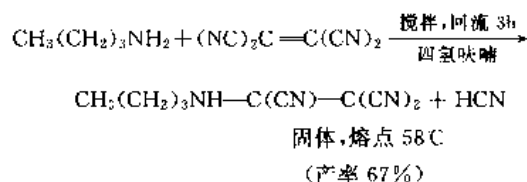
TCNE 是一个强的亲双烯体, 容易与 1,3-双烯发生 Diels-Alder 加成^[13,15]。例如:



TCNE 也与 2-氯-1,3-丁二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、环戊二烯等众多的 1,3-双烯, 以及芳烃中的 α -萘乙烯、蒽、环芳 (cyclophane) 等发生 Diels-Alder 加成。但是, TCNE 不与苯和萘发生 Diels-Alder 加成。

2.3.5. 取代反应

TCNE 也发生取代反应——分子中的氰基被取代。例如, TCNE 与脂肪族伯胺和仲胺, 以及绝大多数的芳香族伯胺和某些仲胺反应时, 分子中的氰基被取代, 生成 N -三氰基乙烯基胺—— N 原子上三氰基乙烯基化。例如^[11,16]:



2.3.6. 电荷转移络合物的生成

TCNE 是 π 电子受体 (π 酸), 能与 π 电子给体 (π 碱, 例如芳烃及其衍生物、芳杂环化合物等) 生成 1:1 的电荷转移络合物 (或电子给受体络合物, 或 π 络合物, 或 π 盐)^[11,17]。在溶液中, 电子给体、电子受体和电荷转移络合物三者是平衡存在的。电荷转移络合物通常是有颜色的, 例如, TCNE 与苯——深黄色, 与甲苯——橙色, 与二甲苯——红色等。

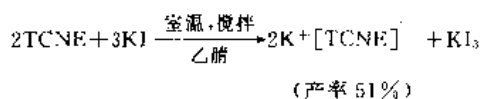
电荷转移络合物之所以生成, 以及颜色之所以产生是来自电子给体 (例如芳烃) 的一个 π 电子部分地转移到电子受体 (例如 TCNE) 的结果。在六甲苯-TCNE 电荷转移络合物中, 电子转移是约 10%。

2.3.7. 负离子-自由基的生成

在电荷转移络合物中, 一般说来, 电子转移是部分的。如果是一个电子完全转移到 TCNE 上去 (例如 TCNE 与 I^- 离子反应), 生成的则是由 TCNE 的负离子-自由基 $[TCNE]^-$ 所组成的盐类。

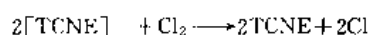
TCNE 较易从金属 (例如钾、钠、镁、铝、锌, 甚至铜等)、羰基镍、碘负离子, 以及脂肪族叔胺等试剂中夺取一个电子生成负离子-自由基 $[TCNE]^-$ ^[18,19]。TCNE

在乙腈中与1⁻离子反应为实验室中合成[TCNE]⁻提供了一个简便的方法^[18]。



较易生成负离子-自由基是 TCNE 化学性质上的一个显著特点。

[TCNE]⁻的金属盐,例如钾盐 K⁺[TCNE]⁻,固态时比较稳定,暴露在大气中一个月,或在氮气中 150℃ 加热 3h,无变化。然而,在溶液中对氧则很敏感。[TCNE]⁻对水也敏感。[TCNE]⁻可被多种氧化剂(例如氯、浓硝酸、三氟乙酸银等)氧化,生成 TCNE。



负离子-自由基[TCNE]⁻除与金属离子生成简单的盐外,还与众多的有机正离子(包括正离子-自由基)生成络盐——电荷转移络盐。这些电荷转移络盐习惯上也常称之为电荷转移络合物,虽然其中的电荷转移是完全的。

2.3.8. 聚合反应

TCNE 是一个强的 π 电子受体——强的 π 酸,通过与乙烯基单体生成电荷转移络合物,可以引发单体的聚合。例如,引发 *N*-乙烯基吡啶的聚合^[19,20]、*N*-乙烯基吡啶与对甲氧基苯乙烯的共聚合^[21]等。聚合是阳离子型的。

TCNE 本身可以聚合。等离子体聚合生成的聚 TCNE 薄膜具有半导体性质(电导率 $\sigma = 10^{-7} \sim 10^{-10}$ S/cm,室温)^[22]。

2.3.9. 与有机金属化合物的反应

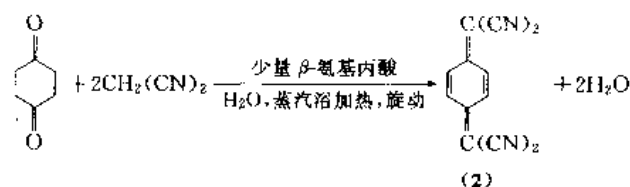
作为配体,TCNE 与众多的过渡金属生成有机金属化合物;TCNE 与许多有机金属化合物生成电荷转移络合物;TCNE 与有机金属化合物反应时,它的一个特征反应是插入——TCNE 插入有机金属化合物分子中的金属-氢键、金属-碳键,甚至金属-金属键^[23]。

3. 3,6-二(二氰基亚甲基)-1,4-环己二烯

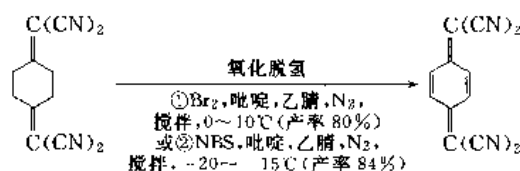
3,6-二(二氰基亚甲基)-1,4-环己二烯 [tetra-cyanoquinodimethan, 2,2'-(2,5-cyclohexadiene-1,4-diylidene)bispropanedinitrile, TCNQ] [1518-16-7] (2), C₁₂H₄N₄, 分子量 204.19。

3.1. 合成方法

它是以 1,4-环己二酮和丙二腈为原料通过下列反应合成的^[24]。



无色晶体
熔点 216~217℃
(产率 97%)



3.2. 物理性质

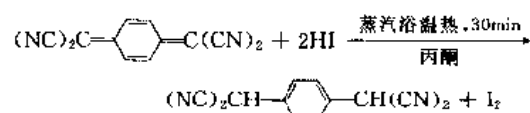
TCNQ 是铁锈色晶体,熔点 293.5~296℃。

3.3. 化学性质

对比 TCNE 和 TCNQ 的结构可以看出,前者分子中的碳-碳双键在后者分子中是被碳-碳共轭双键所代替。可以预料,它们之间的许多性质会是相似的。

3.3.1. 还原

TCNQ 也被还原剂(例如氢碘酸、巯基化合物等)还原,生成 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -四氰基对二甲苯^[24]。

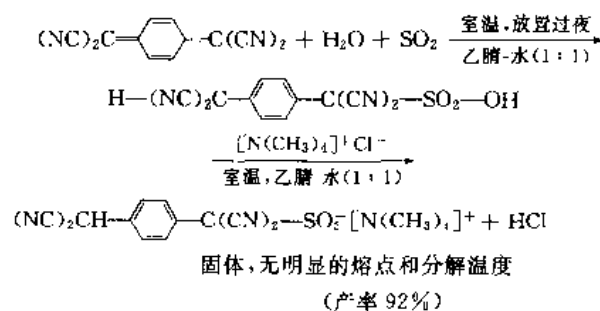


无色片状晶体
熔点 246~248℃
(产率 67.5%)

产物 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -四氰基对二甲苯可被氧化剂(例如, *N*-氯丁二酰亚胺)氧化,生成 TCNQ。

3.3.2. 亲核加成

TCNQ 也容易与亚硫酸加成——亲核加成,生成磺酸,其四甲铵盐可以从溶液中分离出来^[24]。



这个反应是共轭双键的 1,6-加成。TCNQ 发生加成反应时, 普遍是 1,6-加成。上述还原反应也是 1,6-加成——在 1-位和 6-位碳原子上各加上一个氢原子。

3.3.3. 取代反应

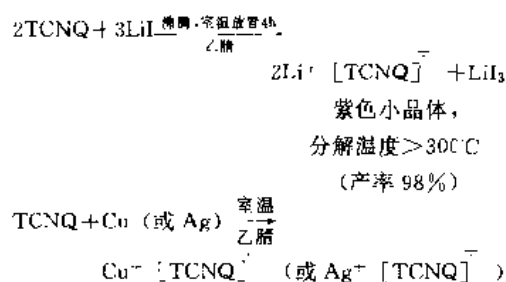
TCNQ 也与某些伯胺和仲胺发生取代反应——亲核取代, 生成氰基被氨基取代的产物^[25]。

3.3.4. 电荷转移络合物的生成

TCNQ 也与芳烃(例如蒽)、芳胺(例如对苯二胺)、多元酚(例如对苯二酚)等生成电荷转移络合物^[26]。

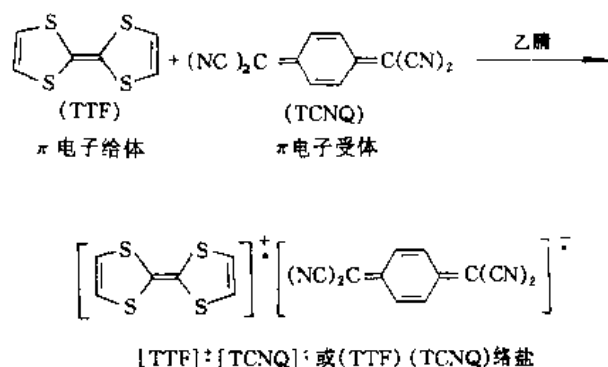
3.3.5. 负离子-自由基的生成

TCNQ 与 I^- 离子或某些金属反应时, 也容易获得一个电子生成负离子-自由基—— $[TCNQ]^-$ 。例如^[26]:

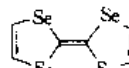


TCNQ 与 I^- 离子反应, 是直接合成 $[TCNQ]^-$ 的金属盐的一个简便方法。

负离子-自由基 $[TCNQ]^-$ 除与金属离子生成简单的盐外(如上所述), 也与众多的有机正离子(包括正离子-自由基)生成电荷转移络盐。在这类络盐中, 最引人注目的是 TCNQ 与四硫杂富瓦烯(tetrathiafulvalene, TTF)生成的络盐^[27, 29]。



(TTF)(TCNQ) 络盐的电导率 $\sigma = 500\text{S/cm}$ (室温)、 $1.47 \times 10^4\text{S/cm}$ (60K), 是当时已知的电导率最大的一个有机化合物。

另一个例子是 TCNQ 与四硒杂富瓦烯(tetraselenafulvalene, TSeF), 结构式 , 生成的络

盐^[28, 29]。(TSeF)(TCNQ) 络盐的电导率 $\sigma = 800\text{S/cm}$ (室温)、 $> 10^4\text{S/cm}$ (40K)。

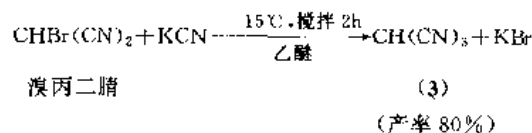
(TTF)(TCNQ) 络盐等是有机导体, 也称之为有机金属。自从第一个有机金属——(TTF)(TCNQ) 络盐——合成后, 有机金属立即引起人们广泛的研究兴趣^[30~32]。

3.3.6. 聚合反应

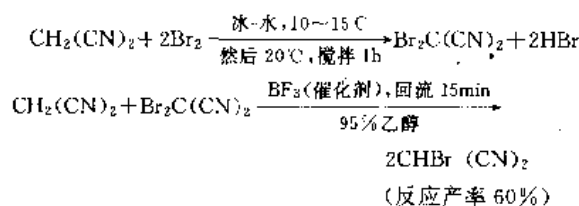
TCNQ 也可以聚合。等离子体聚合生成的聚 TCNQ 薄膜也具有半导体性质(电导率 $\sigma = 10^{-6} \sim 10^{-10}\text{S/cm}$, 室温)^[22]。

4. 三氰基甲烷

三氰基甲烷(tricyanomethane, methanetricarbonitrile) [454-50-2] (3), $C_4H_3N_3$, 分子量 91.07。俗名氰仿(cyanoforn), 可以通过下列反应合成^[33]。



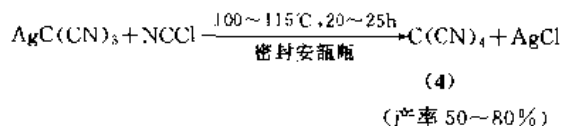
而溴丙二腈则可通过下列反应制得^[6, 34]。



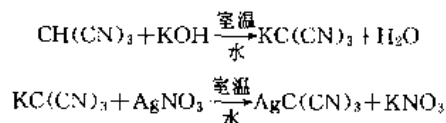
三氰基甲烷是无色晶体, 熔点 $55 \sim 56^\circ\text{C}$, 易溶于乙醚及一般的有机溶剂, 在石油醚中溶解较少。三氰基甲烷是一个稳定的化合物, 暴露在空气中和日光下长达数周而无任何变化。三氰基甲烷是一个强酸($pK_a = -5$), 以酚酞作指示剂, 在水中可用氢氧化钠标准溶液滴定^[33]。

5. 四氰基甲烷

四氰基甲烷(tetracyanomethane, methanetetra-carbonitrile) [24331-09-7] (4), C_5N_4 , 分子量 116.08。合成方法之一, 是加热三氰基甲基银与氯化氰。例如^[35, 36]:



三氰基甲基银可从三氰基甲烷制得^[33]。

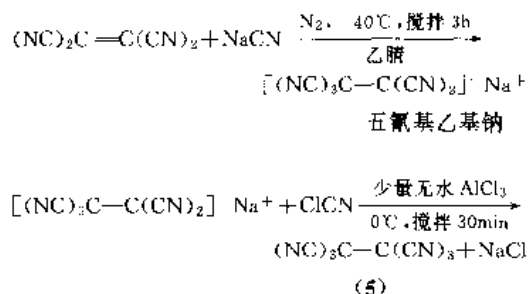


黄色固体, 不溶于水、硝酸和有机溶剂
(两步反应, 定量产率)

四氰基甲烷是无色晶体,熔点 178℃(分解)。

6. 六氰基乙烷

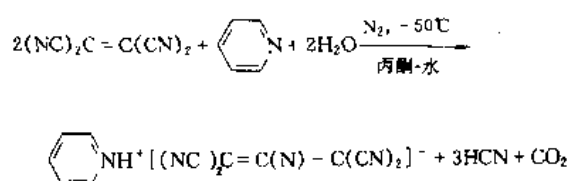
六氰基乙烷(hexacyanoethane, ethanehexacarbonitrile) [4383-67-9] (5), C_6N_6 , 分子量 180.13。是以 TCNE 为原料,通过下列反应合成的^[37,38]:



六氰基乙烷是无色固体,不稳定,室温时即分解为 TCNE 和聚合物质。 $-80^\circ C$ 时,可贮存较长时间而无变化。

7. 1,1,2,3,3-五氰基丙烯

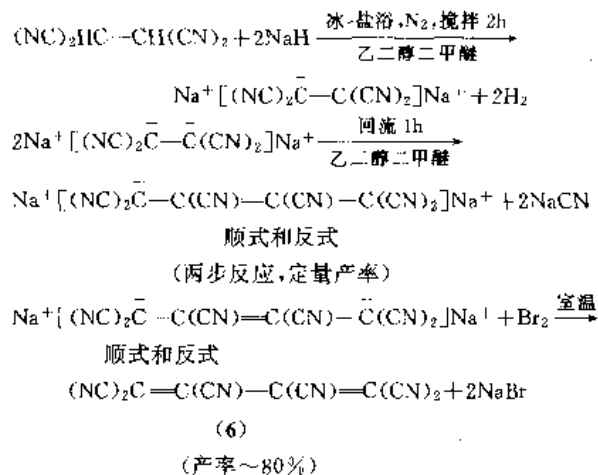
1,1,2,3,3-五氰基丙烯(1,1,2,3,3-pentacyanopropene, propene-1,1,2,3,3-pentacarbonitrile) [45078-17-9], C_5HN_5 , 分子量 167.13,是通过 TCNE 的碱性水解制得的。反应如下^[39]:



把生成的吡啶盐溶解于丙酮中,与强酸型阳离子交换树脂 $[P-SO_3H]$ 进行离子交换,最后得到二水合物—— $(NC)_2C=C(CN)-CH(CN)_2 \cdot 2H_2O$ 。二水合物是棕黄色固体,不很稳定,熔点 65~70℃,易溶于水和乙醚, $pK_a=1.9$ 。

8. 六氰基-1,3-丁二烯

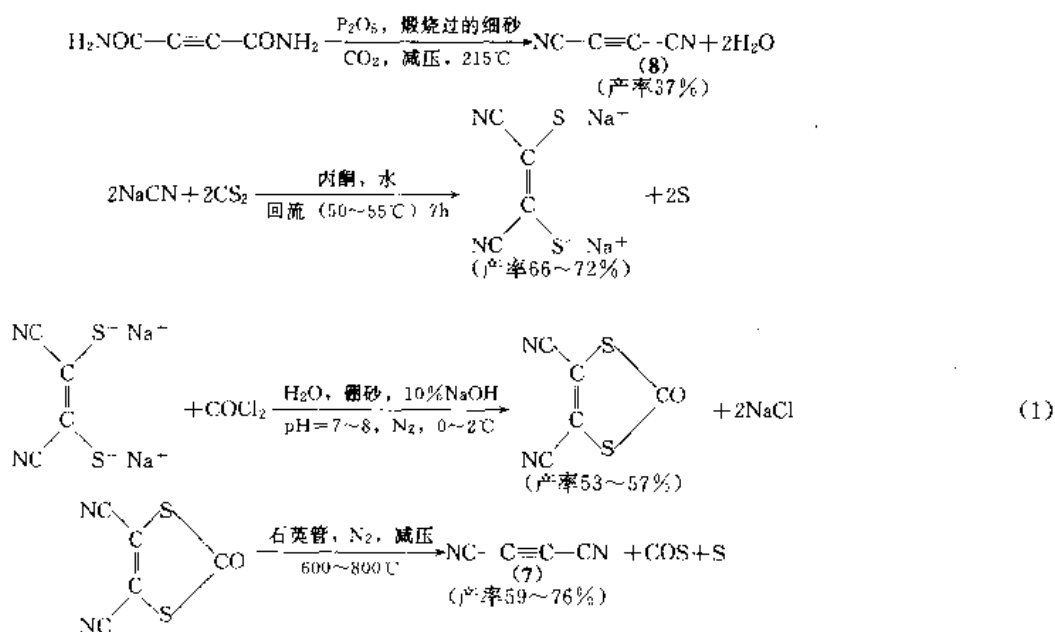
六氰基-1,3-丁二烯(hexacyano-1,3-butadiene, 1,3-butadiene-1,1,2,3,4,4-hexacarbonitrile) [5104-27-8] (6)^[40], $C_{10}N_8$, 分子量 204.15。可以以 1,1,2,2-四氰基乙烷为原料,通过下列反应可以合成。



六氰基-1,3-丁二烯是无色晶体,熔点 253~255℃。

9. 二氰基乙炔

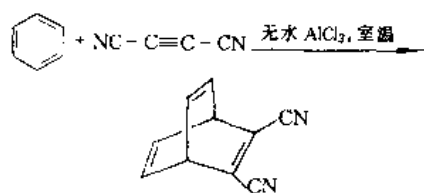
二氰基乙炔(dicyanoacetylene, 2-butyne dinitrile) [1071-98-3] (7), C_4N_2 , 分子量 76.06,可以通过反应(1)合成^[41,42]。



从原料价廉易得来看,后一个合成方法较优。

二氰基乙炔是无色物质,熔点 $20.5 \sim 21^\circ\text{C}$,沸点 76°C (100.4kPa)。

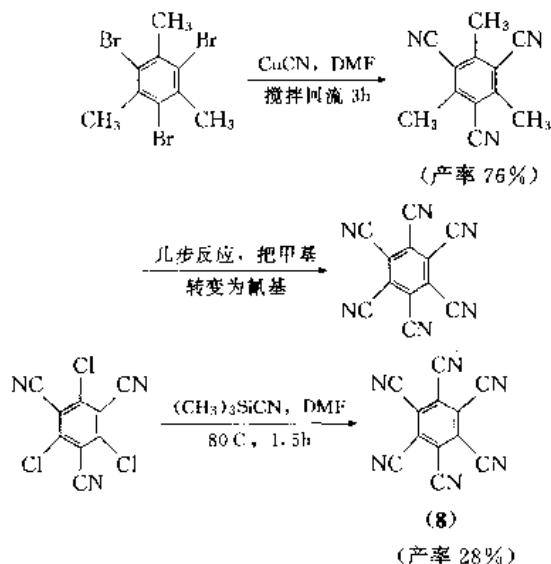
二氰基乙炔是一个很强的亲双烯体,甚至可以与苯发生 Diels-Alder 加成^[43]。



2,3-二氰基-二环[2.2.2]辛三烯 (产率 63%)

10. 六氰基苯

六氰基苯 (hexacyanobenzene, benzenehexacarbonitrile) [1217-44-3] (8), C_6N_6 , 分子量 228.17。可以通过下列反应合成^[44~46]。



六氰基苯是无色闪光的片状晶体, 310°C 分解。

11. 氧杂氰碳化合物——四氰基环氧乙烷和四氰基咪唑

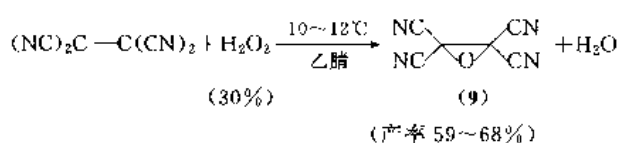
11.1. 四氰基环氧乙烷

四氰基环氧乙烷 (tetracyanoethylene oxide, oxiranetetracarbonitrile, TCNEO) [3189-43-3] (9), $\text{C}_4\text{N}_4\text{O}$, 分子量 144.09。

11.1.1. 合成方法

在含杂环的氰碳化合物中, TCNEO 是研究得最多的一个化合物。合成 TCNEO 的典型方法是直接环氧化

TCNE^[12,47~51]。最常用、最简便的方法是在合适的溶剂中,用过氧化氢直接环氧化 TCNE^[12,47~50]。例如^[12]:

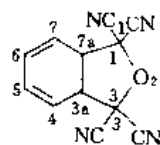
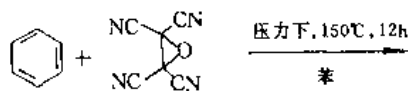
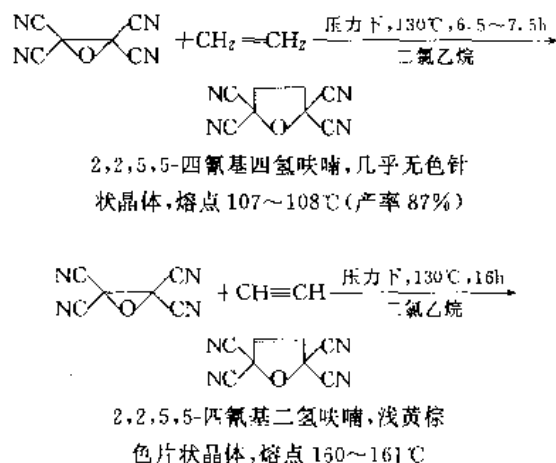


11.1.2. 物理性质

TCNEO 是无色针状晶体,熔点 $177 \sim 178^\circ\text{C}$ (闭管),在空气中稳定,遇水则缓慢分解生成氰化氢。

11.1.3. 化学性质

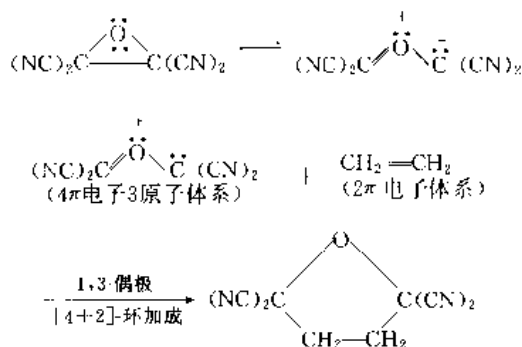
(1) 加成反应 TCNEO 在化学性质上的一个显著特点是,可以通过断裂环氧环中的 C—C 单键而与 C=C 双键、C≡C 叁键,甚至芳香族化合物 (例如苯、甲苯、氯苯、萘等) 和芳杂环化合物 (例如咪唑、苯并咪唑、噻吩、2-和 3-甲基噻吩、苯并噻吩等) 加成^[11,47,52~54]。下面是几个例子:



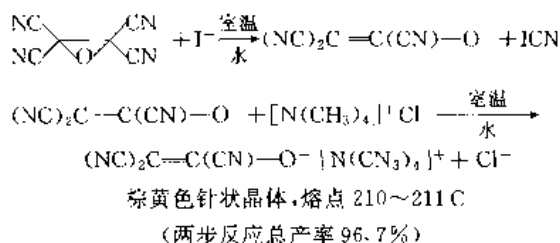
1,1,3,3-四氰基-1,3,3a,7a-四氢异苯并咪唑,无色片状晶体,熔点 $167 \sim 168^\circ\text{C}$ (产率 31%)

TCNEO 的上述加成反应,对于环氧化合物来说,是前所未见的、出乎意外的,显然是由于多个氰基聚集所引起的。

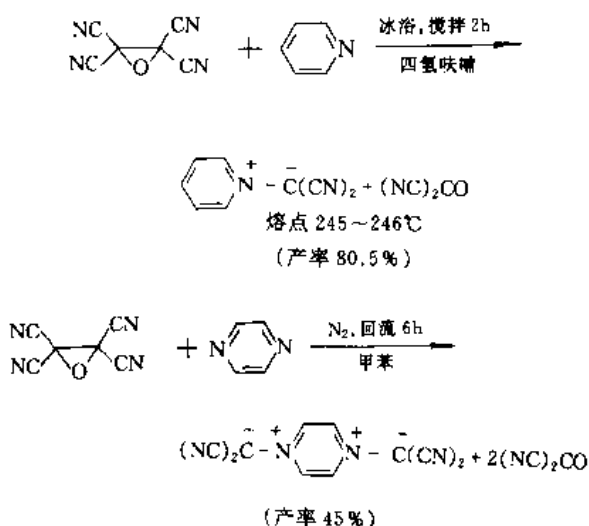
反应历程(也叫做反应机理)研究的结果支持下述论断:这个加成反应是 1,3 偶极-[4+2] 环加成历程^[35]。



(2) 与亲核试剂反应 TCNEO 容易与亲核试剂反应。在水中与 I^- 离子反应时, I^- 离子不是进攻环碳原子, 而是进攻氰基碳原子, 生成二氰基乙烯氧基负离子和氰化碘。这个负离子的四甲铵盐可以从水溶液中分离出来^[47,48]。



在有机溶剂中与叔胺(例如吡啶和吡嗪等)反应时, 叔胺分子则是进攻环碳原子。例如^[11,47,48,55]。

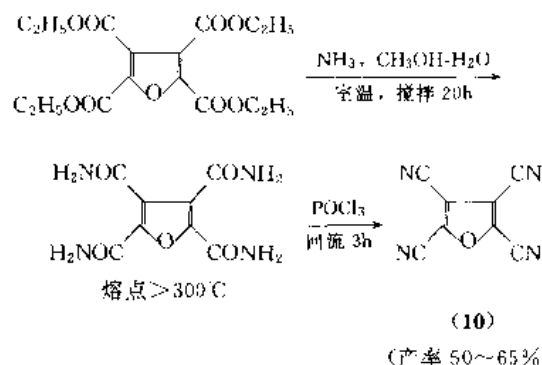


后一个反应产物具有半导体性质(电导率 $\sigma = 3.85 \times 10^{-11} \text{S/cm}$)。

(3) 金属络合物的生成 TCNEO 也与贵金属元素, 例如 Pt、Pd、Rh 和 Ir, 生成金属络合物^[57,58]。

11.2 四氰基呋喃

四氰基呋喃(tetracyanofuran, 2,3,4,5-furantetracarbonitrile) [17989-87-6] (10), $\text{C}_4\text{N}_4\text{O}$, 分子量 168.12。合成四氰基呋喃的一个方法是^[59]。

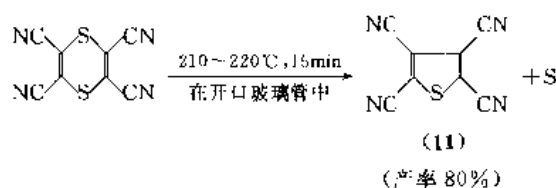


四氰基呋喃是无色晶体, 熔点 $124\sim 125^\circ\text{C}$ 。这个化合物贮存时虽然比较稳定, 但暴露在空气中则逐渐变成棕色, 并可嗅到氰化氢气味。

四氰基呋喃分子中的氰基表现出其典型反应, 例如, 水解生成酰胺、羧酸等。反应时, α -氰基较 β -氰基活泼^[59]。

12. 硫杂氰碳化合物——四氰基噻吩

1962 年, H. E. Simmons 等人合成了第一个含有芳杂环的氰碳化合物——四氰基噻吩(tetracyanorhophene, 2,3,4,5-thiophenetetracarbonitrile) [4506-96-1] (11)^[9], $\text{C}_4\text{N}_4\text{S}$, 分子量 184.18。四氰基噻吩是从 1,4-二硫杂-2,3,5,6-四氰基-2,5-环己二烯合成的^[9,50~62]。例如^[51]。

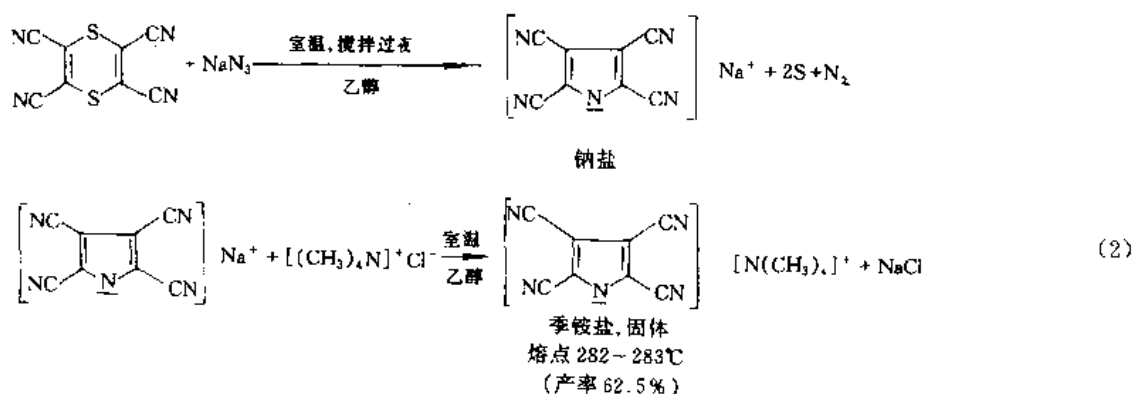


四氰基噻吩是无色晶体, 熔点 $198.5\sim 199.5^\circ\text{C}$, 具有明显的热稳定性, 蒸气在短时间内加热到 900°C 而不分解。

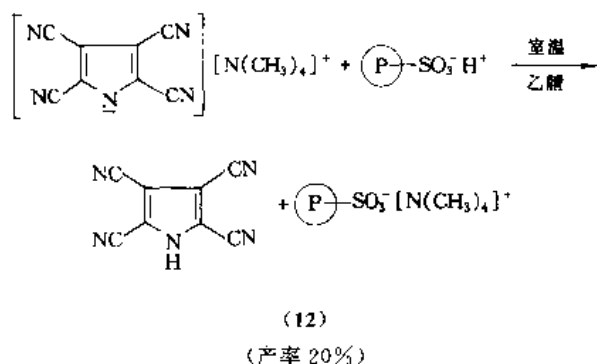
四氰基噻吩分子中的氰基表现出其典型反应, 例如, 水解生成酰胺、羧酸等^[9]。

13. 氮杂氰碳化合物——四氰基吡咯

四氰基吡咯(tetracyanopyrrole 1H-pyrrole 2,3,4,5-tetracarbonitrile) [5231-17-4] (12), $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5$, 分子量 167.13。通过反应(2)合成的^[62,63], 季铵盐在乙腈中与



强酸性阳离子交换树脂 $[\text{P}]-\text{SO}_3\text{H}^+$ 进行离子交换, 即得到四氰基吡咯。



四氰基吡咯分子式 C_4HN_5 , 分子量 167.13 是发灰或发黄的白色固体, 熔点 193~209℃ (分解)。

14. 毒性

氰碳化合物, 一般说来, 在人体内会水解生成HCN、 CN^- 离子。除非是检测证明其无毒外, 所有氰碳化合物都被看作是剧毒物质。其毒性与氰化氢、氰化钠相似, 使用时必须小心地在通风橱中操作, 而且应该带橡皮手套^[2]。

参考文献

- [1] Parker, S. P., "McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms", 4th ed., p. 473, McGraw Hill Book Company, New York, 1989.
- [2] "Kirk Othmer", 3rd ed., vol. 7, p. 359, 1979.
- [3] March, J., "Advanced Organic Chemistry", 3rd ed., p. 220, Table 1, John Wiley, New York, 1985.
- [4] Cairns, T. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2775 (1958).
- [5] Carboni, R. A., "Organic Syntheses, Collectives", vol. 4, p. 877, John Wiley, New York, 1963.
- [6] Linn, W. J., "Organic Syntheses, Collectives", vol. 5, p. 1008, John Wiley, New York, 1973.
- [7] Bähr, G., Schleitzer, G., *Ber.*, **88**, 1771 (1955).
- [8] Bähr, G., Schleitzer, G., *Ber.*, **90**, 438 (1957).

- [9] Simmons, H. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4746 (1962).
- [10] US 3101365 (1963), Vest, R. D.; *C A*, **60**, 4015 (1964).
- [11] Fatiadi, A. J., *Synthesis*, 249 (1986).
- [12] 同[6], p. 1007.
- [13] Middleton, W. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2783 (1958).
- [14] US 759507 (1980), Nasakin, O. E. et al.; *C A*, **94**, 46778 (1981).
- [15] Fatiadi, A. J., *Synthesis*, 749 (1987).
- [16] McKusick, B. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2806 (1958).
- [17] Merrifield, R. E., Phillips, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2778 (1958).
- [18] Webster, O. W. et al., *J. Org. Chem.*, **25**, 1470 (1960).
- [19] Webster, O. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3678 (1962).
- [20] Scott, H. et al., *Tetrahedron Lett.*, 1073 (1963).
- [21] Barrales-Rienda, J. M. et al., *Polymer (London)*, **10**, 327 (1969).
- [22] Osada, Y. et al., *J. Appl. Phys.*, **64**, 1476 (1988).
- [23] Fatiadi, A. J., *Synthesis*, 959 (1987).
- [24] Acker, D. S., Hertler, W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3370 (1962).
- [25] Hertler, W. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3387 (1962).
- [26] Melby, L. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374 (1962).
- [27] Ferraris, J. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973).
- [28] Engler, E. M., Patel, V. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7376 (1974).
- [29] Fatiadi, A. J., *Synthesis*, 241 (1978).
- [30] Garito, A. F., Heeger, A. J., *Acc. Chem. Res.*, **7**, 232 (1974).
- [31] Torrance, J. B., *Acc. Chem. Res.*, **12**, 79 (1979).
- [32] Wudl, F., *Acc. Chem. Res.*, **17**, 227 (1984).
- [33] Cox, E., Fontaine, A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 948 (1954).
- [34] Tsujiaki Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 547 (1964).
- [35] Mayer, E., *Monatsh. Chem.*, **100**, 462 (1969).
- [36] Махоньков, Д. И., Зефилов, П. С., *Журнал Органической*

- Химии, **15**, 2441 (1979).
- [37] Trofimenko, S., McKusick, B. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3677 (1962).
- [38] US 3201452 (1965), McKusick, B. C., Trofimenko, S.; *CA*, **63**, 17915 (1965).
- [39] Middleton, W. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2795 (1958).
- [40] Webster, O. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2898 (1964).
- [41] Blomquist, A. T., Winslow, E. C., *J. Org. Chem.*, **10**, 149 (1945).
- [42] Ciganek, E., Krespan, C. G., *J. Org. Chem.*, **33**, 541 (1968).
- [43] Ciganek, E., *Tetrahedron Lett.*, 3321 (1967).
- [44] Wallenfels, K., Friedrich, K., *Tetrahedron Lett.*, 1223 (1953).
- [45] DE1183900 (1964) Wallenfels, K., Friedrich, R.; *CA*, **62**, 9074 (1965).
- [46] DE-OS 3718641 (1988), Friedrich, K.; *C A*, **110**, 212391 (1989).
- [47] Linn, W. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2032 (1963).
- [48] Linn, W. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3651 (1965).
- [49] SU 657027 (1979), Petrov, G. N. et al.; *CA*, **91**, 5101 (1979).
- [50] SU 676592 (1979), Petrov, G. N. et al.; *CA*, **91**, 157577 (1979).
- [51] Moriarty, R. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 686 (1981).
- [52] Linn, W. J., Benson, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3657 (1965).
- [53] Gronowitz, S., Uppstrom, B., *Acta Chem. Scand.*, Ser. B, **B29**, 441 (1975).
- [54] De la Hoz, et al., *Monatsh. Chem.*, **123**, 99 (1992).
- [55] Huisgen, R., *J. Org. Chem.*, **33**, 2291 (1968).
- [56] Gen-etsu Matsubayashi, et al. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 947 (1985).
- [57] Lenarda, M. et al., *Inorg. Chem.*, **16**, 3178 (1977).
- [58] Osborne, R. B., Ibers, J. A., *J. Organomet. Chem.*, **232**, 273 (1982).
- [59] Weis, C. D., *J. Org. Chem.*, **27**, 3514 (1962).
- [60] US 3207728 (1965), Blomstrom, D. C.; *CA*, **64**, 701 (1966).
- [61] US 3400134 (1968), Simmons, H. E.; *CA*, **69**, 106715 (1968).
- [62] Simmons, H. E. et al., *J. Org. Chem.*, **45**, 5113 (1980).
- [63] US 3221024 (1965), Simmons, H. E.; *CA*, **69**, 8359 (1966).

qingyatiesuanyan

氰亚铁酸盐 Ferrocyanides 见铁化合物。

qingyijihua

氰乙基化 Cyanoethylation

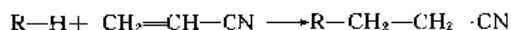
唐恢同 北京大学化学系

1. 概述	185
2. 氰乙基化反应	185
2.1. 含有活泼氢的无机化合物	185
2.2. 有机胺类	186
2.3. 酰胺、酰亚胺和环内酰胺	186
2.4. 醇类和酚类	186
2.5. 硫醇和硫酚类	187
2.6. 酮类	187

2.7. 醛类	188
2.8. 环状双烯类	188
2.9. 脲类	188
2.10. 砷类	188
2.11. 其他	189
3. 应用	189
参考文献	190
基本参考文献	190

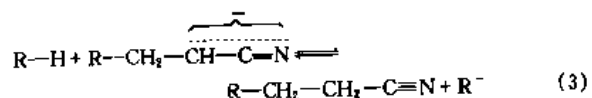
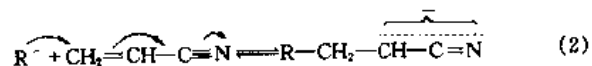
1. 概 述

本世纪30年代以来,陆续发现许多含有活泼氢的无机和有机化合物可以和丙烯腈发生反应,形成活泼氢被氰乙基取代的产物:



后来就把这一类范围极为广泛的反应统称为“氰乙基化”反应。反应是可逆的,酸和碱,特别是碱,是反应常用的催化剂。

碱催化条件下的反应机理可描述如下:



其中(1)、(3)两步是共轭酸碱平衡,而第2步是亲核体 R^- 对丙烯腈的共轭加成。这一机理表明少量碱的存在即可引发整个反应的进行。反应一般是放热的,收率相当高。

由于氰基的引入改变了底物 R-H 的性质,而氰乙

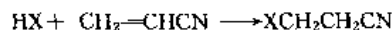
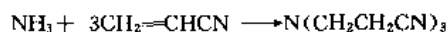
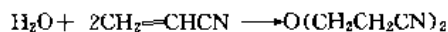
基又可容易地转变为羧基和酯基,因此氰乙基化反应在有机合成和材料改性等方面得到了广泛的实际应用。

2. 氰乙基化反应

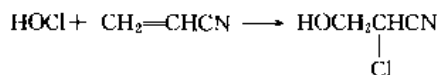
为进一步了解这一反应,下面选择一些有代表性的带有活泼氢的化合物,分类介绍如下。

2.1. 含有活泼氢的无机化合物

H_2O 、 NH_3 、 H_2S 、 HX (氢卤酸)类含有活泼氢的无机化合物,由于相应的共轭碱 OH^- 、 NH_2^- 、 SH^- 、 X^- 等都是亲核试剂,因此都可以发生氰乙基化反应,而且原则上所有的活泼氢都可被氰乙基取代:



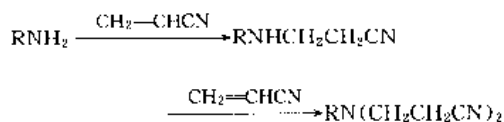
氢氰酸、亚硫酸也可以正常地反应,只有次氯酸(HOCl)在 $\text{C}=\text{C}$ 双键上发生亲电加成反应而不是氰乙基化:



2.2. 有机胺类

由于胺类本身具有碱性,因此不必再加碱性催化剂,只有那些碱性或反应性都很弱的胺类如某些芳胺才需要催化剂。

伯胺在与 1 分子丙烯腈反应之后还可进一步氰乙基化,这时需要较高的反应温度和过量的丙烯腈:



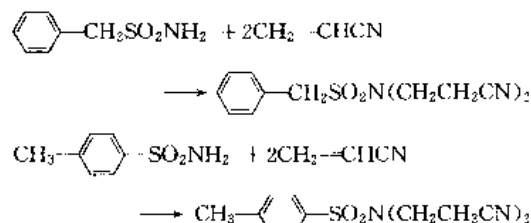
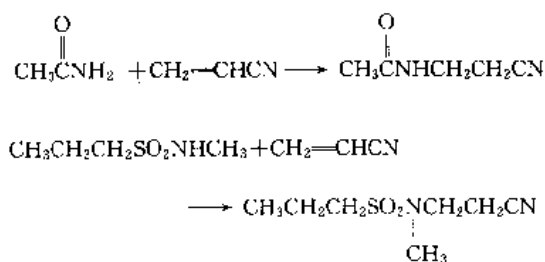
而仲胺则只可能形成 1 种产物,因此反应温度的选择范围可以较宽。例如,乙胺和等摩尔的丙烯腈在 30℃ 以下以 90% 的收率形成 β -乙氨基丙腈,而与过量丙烯腈共热则形成约 60% 的双(2-氰乙基)乙胺^[1]。其他一级脂肪胺也有类似的情形。

二级脂肪胺如二正丙胺以及环状二级脂肪胺如吗啉、六氢吡啶等,都能以很高的收率形成单一的氰乙基化产物,但二异丙胺的收率则仅为 12%,这可能与空间阻碍有关。实际上,当烷基逐渐增大时,可观察到氰乙基化的反应速率常数越来越小,例如二正辛胺与过量丙烯腈在 50℃ 时根本不发生反应,只有在 100℃ 加热 100h 以后才以 80% 的收率得到 β -二正辛基氨基丙腈^[2]。

与立体效应相比,胺类本身碱性的强弱则只有较小的影响,例如二乙胺、六氢吡啶和吗啉三者的碱性电离常数分别是 1.2×10^{-3} 、 1.6×10^{-3} 和 2.4×10^{-6} ,相差 3 个数量级,但它们却都能很快地发生氰乙基化反应。对于碱性太弱的芳香胺类或杂环芳香胺类,则氰乙基化在没有催化剂存在的条件下很难进行,例如 *N*-甲基苯胺和 1,2,3,4-四氢喹啉分别和丙烯腈在封管中加热到 200℃ 时也不发生反应,只有用小量醋酸(其用量约为所用胺重量的 5%)或二乙胺的盐催化时,才能在 120~140℃ 时进行氰乙基化反应^[3,4]。不过总的说来,胺类的氰乙基化反应是相当顺利的。

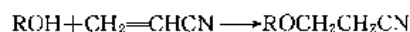
2.3. 酰胺、酰亚胺和环内酰胺

这些胺类衍生物和胺类本身一样,都可以顺利地和丙烯腈发生氰乙基化反应,包括通常反应活性较低的磺酰胺类,也可以进行氰乙基化^[5,6]。例如:



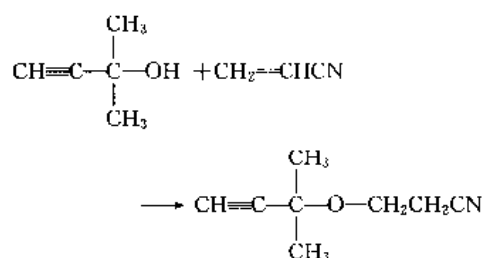
2.4. 醇类和酚类

所有的一级醇和二级醇都可以在碱性催化剂的作用下与丙烯腈反应,生成氰乙基醚:

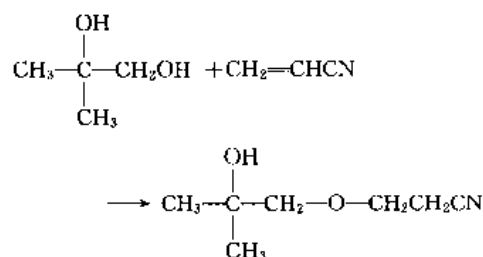


较低级的醇在室温或更低的温度下即可发生反应。醇类分子中存在其他官能团,如二烷基氨基、卤素、双键、醚或氰基时,并不会干扰氰乙基化反应的进行,例如一缩二乙二醇、肉桂醇、氯乙醇、氰脲化合物等都可以顺利地进行了氰乙基化反应。

多元醇的每个羟基,只要是一级或二级的,都可以被氰乙基化^[7]。但三级醇由于空间效应而很难发生反应,只有带乙炔基的三级醇如乙炔基二甲基甲醇可以发生氰乙基化反应^[8]:



这显然是由于乙炔基降低了反应活化能的缘故。同样,若分子中同时存在一级、二级和三级醇羟基时,只有一级和二级醇的羟基被氰乙基化,而三级醇羟基则保持不变,例如:

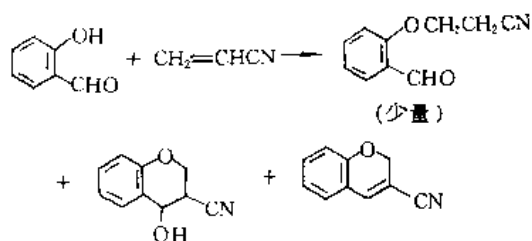


另一方面,羧酸酯分子中的羟基即使是一级或二级的,也不会发生氰乙基化反应,这表明酯基可以有效地抑制氰乙基化反应的进行。

由于氰乙基化反应是可逆的,而一般一级醇的反应平衡常数稍大于二级醇,所以一级醇氰乙基化的收率较二级醇高,如正丁醇氰乙基化的收率为 86%,而异丙醇则仅为 69%^[9]。也正是由于在催化剂存在的条件下反应可较快达到平衡,所以在析离、提纯反应产物时一定要先

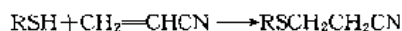
把碱性催化剂用酸中和掉, 以免产物在蒸馏受热时重新分解。

酚类的酸性较醇类强得多, 它相应的共轭碱酚氧离子的亲核性较烷氧离子差, 因此酚类与丙烯腈的反应要在碱性催化剂如碱金属或醇钠存在的条件下于 120~140℃ 温度下才能顺利进行^[10]。芳环上若有酯基或硝基存在, 例如对硝基酚或水杨酸甲酯, 则氰乙基化反应不能发生。但在比较特别的反应条件下, 含有吸电子基团的酚类也可形成高收率的氰乙基化产物^[11]。另一方面, 酚类分子中羟基的邻位如果存在别的可以和氰乙基的 α -活泼氢反应的官能团, 则产物可能由于进一步反应而变得复杂, 例如:

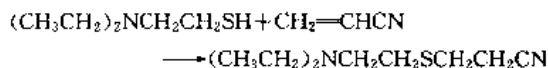


2.5. 硫醇和硫酚类

脂肪族硫醇以及硫酚和它们的氧类似物一样, 可以容易地与丙烯腈反应而形成相应的氰乙基化产物:



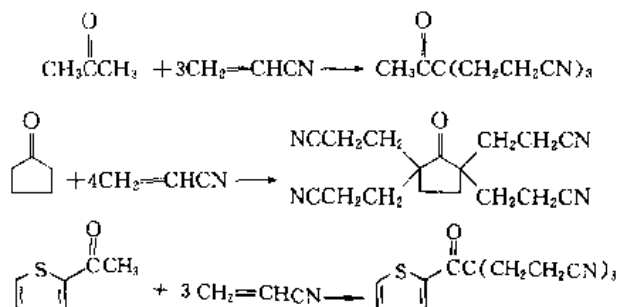
所用的碱性催化剂包括六氢吡啶和醇钠。分子内含有三级胺的硫醇, 有时不需要催化剂, 例如 2-二乙氨基硫醇可直接和丙烯腈加成^[12]:



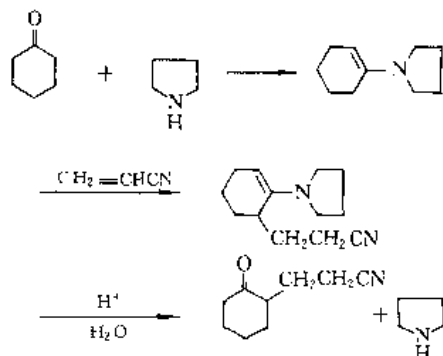
硫酚则需用强碱作催化剂^[13]。

2.6. 酮类

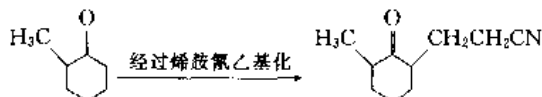
无论是脂肪酮还是芳香酮类, 只要羰基的 α 位存在活泼氢原子, 都可以顺利地发生氰乙基化反应, 如果 α 位有不止一个活泼氢原子, 则可获得多取代的产物^[14]。例如:



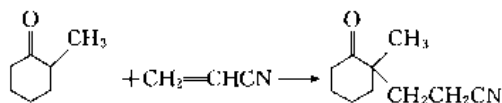
这种情形下若想得到单取代的产物, 可将羰基化合物先转化为烯胺, 再进行氰乙基化反应, 然后把烯胺重新水解成羰基化合物^[15]。例如:



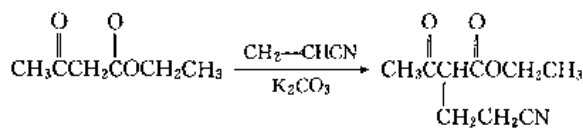
若羰基两边碳原子的取代程度不同, 则用这种方法进行氰乙基化反应时, 取代是发生在取代最少的 α 碳原子上。例如:



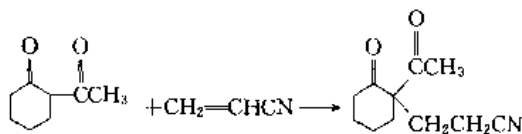
而不经烯胺直接氰乙基化时, 取代是发生在取代最多的 α 碳原子上。例如:



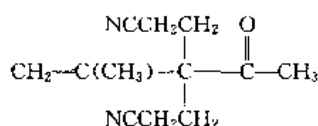
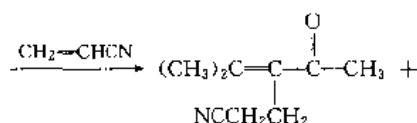
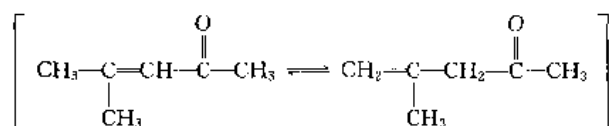
β -二酮在普通条件下不发生氰乙基化反应, 这可能与它们的活泼氢酸性太强有关。但在两相条件下以固体 K_2CO_3 作催化剂时, β -酮酯则可以顺利地生成氰乙基化产物^[15]。例如:



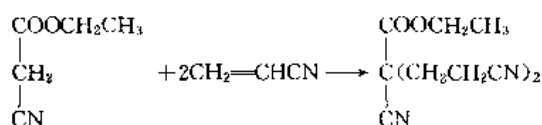
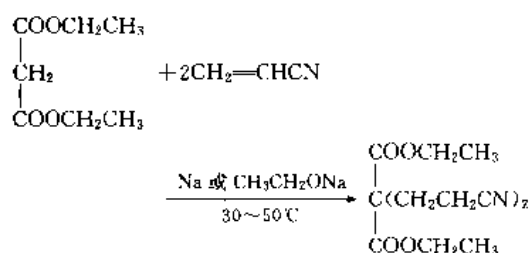
另一方面, 当 β -二酮中的 1 个羰基组成脂环的一部分时, 在 KOH 水溶液和 Triton B (苄基三甲基氢氧化铵) 存在的条件下, 可在两个羰基之间的碳原子上引入一个氰乙基。例如:



二缩丙酮 (4-甲基-3-戊烯-2-酮) 的氰乙基化反应比较特别, 从得到的产物结构来看, 反应过程中似乎发生了双键的转移^[15]:



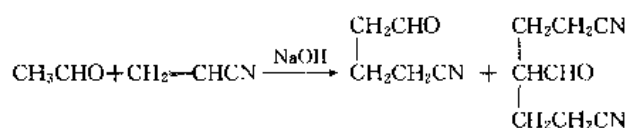
对比之下,丙二酸酯、氰乙酸乙酯类化合物由于所含的活泼氢原子酸性稍弱,可以顺利地发生氰乙基化反应:



用等摩尔的丙烯腈时可以得到单取代产物^[17]。

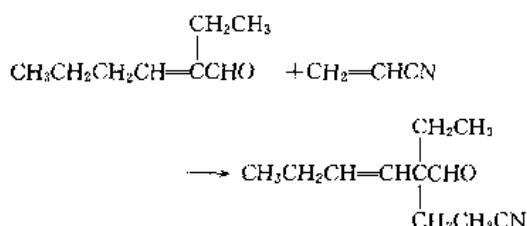
2.7. 醛 类

与酮类相似,醛类羰基旁边的 α 活泼氢可被氰乙基化,但产物常常是不同程度氰乙基化产物组成的混合物^[18]。例如:



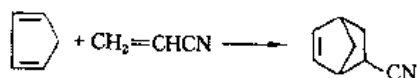
此外,与之竞争的羟醛缩合反应也是导致产物比较复杂的原因。

与 α, β 不饱和酮的反应行为类似,一些 α, β 不饱和醛在发生氰乙基化反应时伴有双键的转移^[19]。例如:

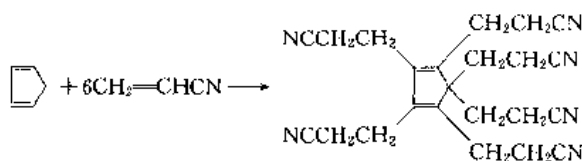


2.8. 环状双烯类

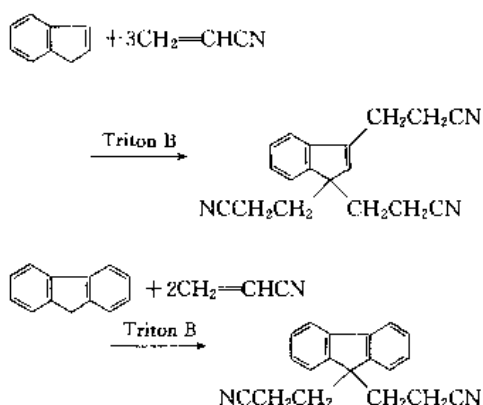
丙烯腈是良好的亲双烯体,与环状双烯可以发生Diels-Alder反应。例如:



然而在Triton B作为碱性催化剂的条件下,Diels-Alder反应完全被抑制,实际发生的是环戊二烯的所有6个氢原子都被氰乙基取代^[20]:

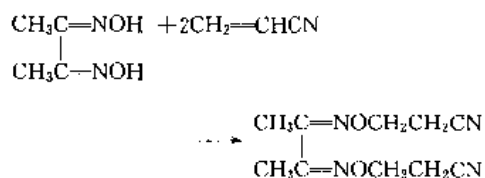


富烯、茚、茛等化合物的氰乙基化反应与环戊二烯相似。例如:



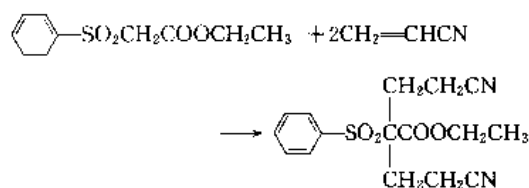
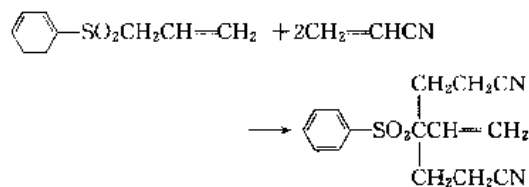
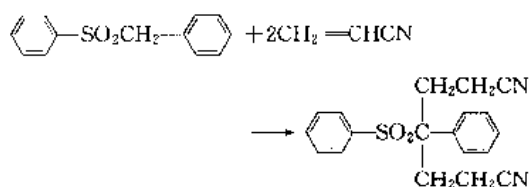
2.9. 肟 类

醛肟或酮肟的羟基可以在碱性催化剂存在的条件下发生氰乙基化反应而形成肟醚,收率一般很好^[7]。例如,丙酮肟、环己酮肟、呋喃甲醛肟等在含有少量甲醇钠的二噁烷溶液中,于25~35℃温度下与丙烯腈反应,都顺利地形成了相应的氰乙基醚。丁二酮二肟不易溶解,可悬浮在含有少量NaOH的水溶液中进行反应:



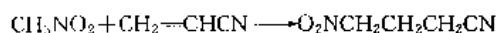
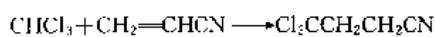
2.10. 砜 类

混合的芳香-脂肪砜类,其中与硫相连的脂肪碳原子是和双键相连接时,它上面的氢原子在碱性催化剂存在条件下,可被氰乙基化^[21]。例如:



2.11. 其他

一些稍具活性的氢原子,如卤仿中的氢、脂肪族硝基化合物中 α 位的氢等,也都可以发生氰乙基化反应^[22,23]。例如:

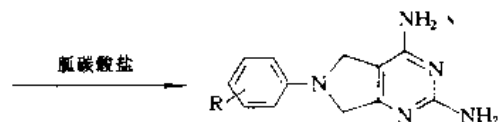
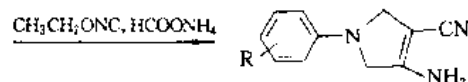
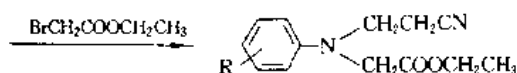
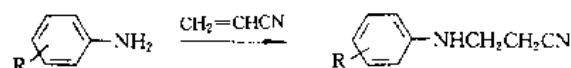
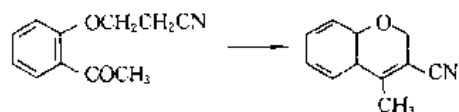
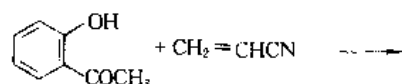


3. 应用

氰乙基化反应的实验条件,应视具体化合物的特性而定。一般说来,由于丙烯腈的挥发性较大(沸点 78°C),蒸气又具有毒性,因此反应要在通风橱中进行。许多氰乙基化反应是强烈放热的,虽然反应开始时较慢,但随着反应的进行会越来越剧烈,甚至失去控制,所以实验时,应准备好冷浴或换热装置。加料方式应该是把丙烯腈慢慢滴加到反应体系中,而不应该把所有的丙烯腈一次加入。另外,反应最好是在一种惰性溶剂中进行。由于氰乙基化的产物大都能溶于二氯甲烷,所以反应结束后用二氯甲烷来从反应混合物中把产物提取出来往往是比较方便的。如前所述,氯仿分子中的氢可被氰乙基化,因而不适于作为溶剂。常用的溶剂有叔丁醇、苯、醋酸、水、二噁烷等。常用的碱性催化剂有碱金属及其氧化物、氢氧化物、氢化物、碳酸盐、氰化物等,如钠、钾、氢氧化钠、氢氧化钾、氢化钠、氰化钠等。更强的碱性催化剂有上述胍基三甲基氢氧化铵,即 Triton B。一般催化剂的用量约为所用丙烯腈重量的 $1\sim 5\%$ 。

由于有如此多的有机化合物可以发生氰乙基化反

应,因此它的实际应用也是多种多样的。例如,可用于合成一些杂环化合物:



在合成氨基酸、药剂、发泡剂以及许多中间体方面也有许多重要的应用,但是更多的工业应用是在材料的改性方面。自然界含有醇羟基、氨基、酰胺基等官能团的材料很多,如纤维素、木材、棉花、淀粉、蛋白质、羊毛、木质素等,它们本身或由它们加工成的产品如纸张、纤维素、绳索、布匹等都可以进行氰乙基化反应,从而使它们的性质能更符合人类的需要。

例如,曾经详尽研究过纤维素的氰乙基化反应,反应程度可用氮的百分含量来表示,也可用取代程度(DS)来表示。完全氰乙基化的纤维素应含有 13.2% 的氮,相当于取代程度 3.0 ;一般氰乙基化的棉花含氮约 3.5% (DS为 0.5);而高度氰乙基化的纤维素含氮量可达 12.0% (DS为 2.5)。取代程度被认为是影响产品性质最重要的指数。部分氰乙基化的纤维素(含氮量低于 6%)仍然保持着纤维素的形态,而高度氰乙基化的纤维素(含氮量 $10\sim 13\%$)则可溶于极性有机溶剂。氰乙基化的棉花一般含氮在 $3.8\pm 0.5\%$ 时,其外观和加工特性仍与普通棉花相似,但其他性质已有很大改变,如这种氰乙基化的棉花具有永久的防腐性和防霉性,即使长期埋在土壤中也能完全保持其强度等;氰乙基化的棉花或马尼拉麻也可长期浸在水中而不腐烂,其耐微生物侵蚀的程度随着含氮量增加而增强,并且在含氮量达到 $2.8\sim 3.6\%$ 时,即可完全防止微生物侵蚀,但当有少量羧乙基存在或处理时的不均匀性会导致有害的结果。氰乙基化的马尼拉麻可用作航海用的绳具。氰乙基化的纸张由于改进了耐热性

和电气性能而适于作为某些变压器的绝缘材料。高度氰乙基化的纤维素在电致发光器件的制作中可用作埋封磷的优选材料,还可用于其他氰乙基化材料增塑。由氰乙基化纤维素制成的薄膜还广泛用于电容器及其他绝缘材料中。

氰乙基化的淀粉是优良的洗涤剂 and 添加剂,可用来防止洗涤过程中污垢的重新沉积,还可在选矿作业中用作絮凝剂,或作为钻孔液体中的添加剂,以及在涂料或油漆中用作乳液稳定剂等。氰乙基化的蔗糖曾被建议用作介电液体。氰乙基化的蛋白质可在涂料组分中用作乳液稳定剂,以及在纸张涂层中作为颜料粘接剂。经过氰乙基化的酪蛋白粘接剂比未经处理的具有更好的防水性,而氰乙基化的聚酰胺是环氧树脂的熟化剂等。也可直接把纸张进行氰乙基化处理,使其含氮2.3%左右,以增大纸张的介电常数。低度的氰乙基化(含氮0.5~1.8%)可改进由棉绒制成的抄写纸的耐折叠性和耐撕裂性能,更高度氰乙基化的纸张(含氮8.7~10.0%)有很好的介电性质,因而可用作电容器用纸,它还同时具有耐热和防腐性能。氰乙基化的纸张还可用于松香和铝盐上胶,并可压入层压板中使之具有优良的对电压事故的耐受力 and 耐衰老性。

木材经氰乙基化处理后可以防腐,并可免受白蚁之害。聚乙烯醇也可氰乙基化,当没有离子性污染时,它的电气性能可与高度氰乙基化的纤维素媲美。经氰乙基化的羊毛具有良好的染色性能以及改进缩水性等。

有关上述各种材料的氰乙基化工艺,无论是间歇式还是连续性作业,均已相当成熟。

由于氰乙基化是一种容易进行的、范围广泛而且收率很高的反应,今天仍然是许多专利发明的有关题目,各种有关氰乙基化反应及其应用文献仍在大量涌现,可以认为氰乙基化反应仍然有着巨大的潜力^[24]。

参考文献

- [1] Whitmore, F. C. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 725 (1943).
- [2] Burckhalter, J. H. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 2014 (1943).
- [3] Heininger, S. A., *J. Org. Chem.*, **22**, 1213 (1957).
- [4] Elderfield, R. C. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1262 (1946).
- [5] Bruson, H. A., Reiner, T. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**,

18 (1943).

- [6] Cymerman Craig, J. et al., *J. Chem. Soc.*, 3628 (1955).
- [7] Bruson, H. A., Reiner, T. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 23 (1943).
- [8] US 2280790 (April 28, 1942), Bruson, H. A. (The Resinous Products & Chemical Co.); *CA*, **36**, 5588 (1942).
- [9] Utermohlen, W. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1505 (1945).
- [10] DE—OS 670357 (Jan. 17, 1939), Ufer, H. (I. G. Farbenind. A.—G.); *CA*, **33**, 2907 (1939).
- [11] Hirao et al., *Mem. Kyushu. Ins. Technol. Eng.*, (3), 25 (1973).
- [12] Clinton, R. O. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 597 (1945).
- [13] Hurd, C. D., Gershbein, L. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2328 (1947).
- [14] Bruson, H. A., Reiner, T. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 2850 (1942).
- [15] Stork, G. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 207 (1963).
- [16] 宋文杨等, 厦门大学学报, **27**(4), 470~472 (1988).
- [17] Koelsch, C. F. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 2458 (1943).
- [18] US 2409086 (Oct. 8, 1946), Walker, J. F.; *CA*, **41**, 1235 (1947).
- [19] US 2353687 (July 18, 1944), Bruson, H. A., Reiner, T. W. (The Resinous Products & Chemical Co.); *CA*, **38**, 6432 (1944).
- [20] Bruson, H. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 2457 (1942).
- [21] Bruson, H. A., Reiner, T. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 215 (1948).
- [22] Bruson, H. A. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 601 (1945).
- [23] GB 584086 (Jan. 7, 1947), Buckley, G. D., Lowe, A. (Imperial Chemical Industries Ltd.); *CA*, **41**, 3478 (1947).
- [24] Sakata Isao, *Mokuzai Gakkaishi*, **36** (12), 1011~1018 (1990).

基本参考文献

1. Bruson, H. A., "Cyanoethylation", in Adams, E. (ed.), "Organic Reactions", vol. 5, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1949.

qiudanbai

球蛋白 Globulins 见血液 2. 血液分离。

qiujiyisuan

巯基乙酸 Thioglycolic Acid; Mercaptoacetic Acid

潘世霖 化学工业部沈阳化工研究院

1. 概述	191	6. 毒性和安全	194
2. 物理性质	191	7. 包装和运输	195
3. 化学性质	191	8. 用途	195
3.1. 自身酯化	192	8.1. 毛发用品	195
3.2. 还原性	192	8.1.1. 长效卷发剂	195
3.3. 与二硫化化合物的反应	192	8.1.2. 直发剂	195
3.4. 巯基的酰化	192	8.1.3. 脱毛剂	195
3.4.1. 与含卤素的有机化合物反应	192	8.1.4. 染发	196
3.4.2. 与硫酸酯类反应	192	8.1.5. 羊毛织物的整理	196
3.4.3. 与烯烃加成	192	8.2. 聚氯乙烯稳定剂	196
3.4.4. 与醇类反应	193	8.3. 聚合过程中的催化剂和链转移剂	196
3.5. 与醛、酮类反应	193	8.4. 金属处理	197
3.6. 与硫氧化物反应	193	8.4.1. 清洗和缓蚀	197
3.7. 与多环多元酚类反应	193	8.4.2. 化学镀层	197
3.8. 与金属螯合	193	8.4.3. 萃取金属	197
4. 生产方法	193	8.5. 分析化学中的应用	197
5. 产品规格和分析检验	194	8.6. 其他	197
5.1. 产品标准	194	9. 经济概况	198
5.2. 鉴定	194	参考文献	198
5.3. 分析方法	194		

1. 概 述

巯基乙酸 [68-11-1], 又称氢巯基乙酸或硫代甘醇酸, HSCH_2COOH , 分子量 92.12, 是有明显元素硫气味的无色液体。它是与羟基乙酸相应的含硫化合物, 也是最简单、最有实际意义的巯基羧酸。1862 年 L. Carius^[1] 首先以硫氢化钾和氯乙酸钾反应而制得。它的盐类用于配制卷发剂或脱毛剂, 酯类作为塑料加工制品的稳定剂。

2. 物理性质

巯基乙酸能与水、醇类、醚类、酮类、卤代烃类及芳烃类互溶, 但不溶于脂肪烃类。主要的物理性质数据见表 1。

巯基乙酸分子中的巯基和羧基都是酸性基团, 其解离常数的负对数值 ($\text{p}K_a$, 20°C) 有过不少报道, 分别在 $3.55\sim 3.92$ 和 $9.2\sim 10.68$ 之间, 最新的报道是 3.82 ± 0.1 和 9.30 ± 0.1 ^[2]。在 1.0mol/L NaClO_4 中恒定的离子强度下, 巯基的解离常数随温度增高是由于未离子化的阴离子溶质化增大所致^[3]。在 0.1mol/L HCl 中巯基乙酸-二硫二甘醇酸体系的电动势为 0.233V ^[4]。

3. 化学性质

巯基乙酸分子中有巯基和羧基两种官能团, 它们分别能发生成盐、酯、酰胺、硫醚、二硫化物等的反应, 也有同时涉及巯基和羧基的反应。

巯基乙酸的 $\leq 70\%$ (重量) 的水溶液在室温下是稳定

表 1 巯基乙酸的一些物理常数

项 目	数 据
熔点, °C	-16.5
沸点, °C	
13.33kPa (106mmHg)	154.0
8.0kPa (60mmHg)	142.0
5.33kPa (40mmHg)	131.8
2.67kPa (20mmHg)	115.8
1.33kPa (10mmHg)	101.5
0.67kPa (5mmHg)	87.7
0.13kPa (1mmHg)	60.0
闪点(开杯式), °C	160
密度(20°C), g/cm ³	1.3253
折射率 n_D^{20}	1.5030
燃烧热, kJ/mol(kcal/mol)	1450(346.5)
空气中的饱和浓度(30°C), g/m ³	0.73
蒸气密度, g/cm ³	3.18

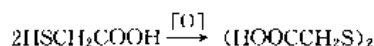
的, 浓度更高时则不稳定, 浓度愈高含量变化愈明显, 如: 在室温下初始浓度分别为 74%、84% 和 95% 的巯基乙酸贮存 346d 后, 其含量分别损失初始值的 1%、2% 和 9%, 当浓度为 98% 时则在 1 个月内就能损失 3~4%^[5]。在高温下更甚, 酸含量 98.7%、巯基含量 99.4% 的纯巯基乙酸在 100°C 下空气中放置 24h 后, 酸含量降低 10%, 巯基含量降低 13%。这是巯基乙酸被氧化和自身酯化所致。

3.1. 自身酯化

巯基乙酸的自身酯化是巯基乙酸分子间的巯基和羧基的脱水反应。它比相应的羟基乙酸脱水难, 要在加热至 120°C, 并通入干燥的惰性气体下才能进行^[6]。但是, 高浓度巯基乙酸在贮存过程中也会发生脱水而自身酯化。巯基乙酸不同程度自身酯化能分别生成 *S*-巯基乙酰基 巯基 乙酸 (*S*-mercaptoacetylthioglycolic acid), $\text{HSCH}_2\text{COSCH}_2\text{COOH}$; 1,4-二硫乙交酯 (1,4-dithioglycolide) [4385-42-6], $\text{SCH}_2\text{COSCH}_2\text{CO}$; 聚硫乙交酯 (polythioglycolides) $\text{HS}(\text{CH}_2\text{COS})_n\text{CH}_2\text{COOH}$ 等。自身酯化在稀酸或稀碱存在下是可逆的, 但当温度 $\geq 150^\circ\text{C}$ 时会发生不可逆的 H_2S 释出。

3.2. 还原性

巯基乙酸可以被空气或碘氧化而生成二硫化合物, 即二硫二甘醇酸 (dithiodiglycolic acid) [505-73-7]:



在碱性溶液中尤为迅速, 小量的铁、铜、锰等重金属对这一氧化反应有催化作用^[7]。在稀硝酸的较强氧化下,

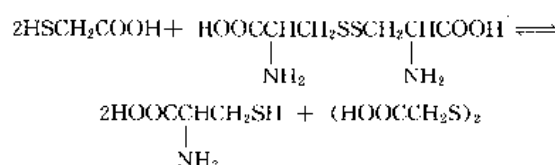
巯基乙酸可以生成磺基乙酸 (sulfoacetic acid) [123-43-3], $\text{HOOCCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 。关于巯基乙酸的氧化曾有综述^[8]。

S-取代的巯基乙酸衍生物, 如硫醚羧酸 (参见 3.4.) 中的 *S* 能被 H_2O_2 氧化成亚磺基 ($-\text{SO}-$), 或被 KMnO_4 氧化成磺基 ($-\text{SO}_2-$), 而生成相应的衍生物。

巯基乙酸的还原性也可以用于有机合成, 例如: 将芳香族叠氮化合物还原成相应的胺^[9], 将 2-羟基环十五酮还原成环十五酮^[10]等。

3.3. 与二硫化化合物的反应

巯基乙酸与二硫化合物, 特别是与胱氨酸 (包括存在于毛、发中的) 的反应是最有实用意义的。



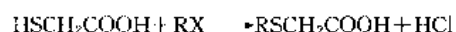
这一反应是氧化-还原可逆反应^[11]。在高 pH 值下平衡常数可达到 10^{12} 。达到平衡的速度取决于 pH 值, 在 pH 值 < 6 时很慢, 在 pH 值为 8~10 时很快。对这一反应的动力学研究认为是以羟硫阴离子 RS^- 的形式进行的^[12]。

3.4. 巯基的醚化

巯基的醚化有多种方法。

3.4.1. 与含卤素的有机化合物反应

巯基乙酸与卤代有机化合物, RX , 在缚酸剂存在下能生成硫醚羧酸^[14]:



当 *R* 为烷基时, 生成 *S*-烷基巯基乙酸, 如为二卤代物, RX_2 , 则生成 *S*, *S'*-亚烷基双巯基乙酸 [*S*, *S'*-alkylenebisis (thioglycolic acid)]; *R* 也可以带有其他基团, 如: 为羧甲基时, 则生成硫代二甘醇酸 (thiodiglycolic acid) [123-93-3], $\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, 它是以硫氢化物和氯乙酸盐生产巯基乙酸过程中的主要副产物; 为乙酰基时, 则能生成 *S*-乙酰基巯基乙酸 (*S*-acetylthioglycolic acid) [1190-93-8], $\text{CH}_3\text{COSCH}_2\text{COOH}$; 此外, *R* 也可以带有羟基, 烯键等等。

3.4.2. 与硫酸酯类反应^[15]

硫酸单甲 (乙) 酯的碱金属盐或二甲 (乙) 酯与巯基乙酸反应也能使巯基醚化, 生成 *S*-甲 (乙) 基巯基乙酸。

3.4.3. 与烯烃加成

巯基乙酸能与长链 α -烯烃加成生成相应的 *S*-烷基

巯基乙酸^[16]；与芳香族的烯烃也能加成，如与苯乙烯生成 2-苯基乙基巯基乙酸 (2-phenylethioglycolic acid) [58343-10-0], $C_6H_5CH_2CH_2SCH_2COOH$ ；与不饱和酸类，如顺丁烯二酸、丙烯酸等加成生成相应的含羧甲基巯基的衍生物，前者生成羧甲基巯基丁二酸 [99-68-3], $HOOCCH_2SCH(COOH)CH_2COOH$ ，后者生成羧乙基巯基乙酸 [4938-00-5], $HOOCCH_2CH_2SCH_2COOH$ 。

3.4.4. 与醇类反应

在盐酸介质中，巯基乙酸能与脂肪族的叔丁醇生成 S-叔丁基巯基乙酸^[17] [24310-22-3], $(CH_3)_3CSCH_2COOH$ ，芳香族的伯、仲、叔醇类也能在相似的反应^[18]。

3.5. 与醛、酮类反应

巯基乙酸的巯基能与各种醛、酮生成缩硫醛， $RCH(SCH_2COOH)_2$ ，和缩硫醇， $RR'C(SCH_2COOH)_2$ ，基本上每个羰基与两分子巯基乙酸脱水缩合。在适当的条件下也可以只与一分子巯基乙酸缩合，如曾经从环己酮和巯基乙酸制得过 2,2-(1,5-亚戊基)-1-氧-3-硫杂环-5-戊酮 (2,2-pentamethylene-1,3 oxathiolane-5-one), $H_2CH_2CH_2CH_2CH_2C(=O)CH_2SCH_2COOH$ ，S-环己-1-烯

基巯基乙酸，(S-cyclohex-1-enylthioglycolic acid), $H_2CH_2CH_2CH_2CH=CHSCH_2COOH$ ，前者显然是巯基和羧基都参加了反应的结果，后者则仅有巯基参加反应^[19]。

二元醛（或酮）能与四分子巯基乙酸反应。因此，巯基乙酸自身酯化生成的 1,4-二硫乙交酯能进一步与巯基乙酸反应而生成 2,2,5,5-四羧甲基巯基对二硫杂环己烷 [52959-43-0], $SC(SCH_2COOH)_2CH_2SC(SCH_2COOH)_2CH_2$ ，这一反应在室温下即可进行^[20]，会造成巯基乙酸贮存过程中巯基含量损失大于羧基含量损失的现象。根据这种性质，曾由脂肪族和芳香族的二元醛类合成了可能有八个键合位置的金属整合剂^[21]。

3.6. 与硫氰化物反应

巯基乙酸与硫氰酸作用能生成绕丹宁 (rhodanine), $SCH_2CONHCS$ 。当与 N-取代的有机异硫氰酸酯反应时，在不同的 pH 值下能生成不同的产物。在 pH 为 3~7.5 时生成环状的 N-取代的绕丹宁，而在 pH>9.5 时则生成链状的 N-取代的氨基硫羰甲基巯基乙酸^[22]。

3.7. 与多环多元酚类反应

巯基乙酸与多环多元酚类，即木质素和丹宁类化合

物，分子中支链上的 α -碳原子反应^[23]，能使 C-C 或 C-O 键断裂，而使大分子裂解成较小分子的化合物^[24]。这些反应已用于测定铁杉树皮丹宁等的化学组成^[25]，和在木质纤维素材料的机械或碱法制浆中促进纸浆中木质素的溶解和除去^[26]。

3.8. 与金属整合

巯基乙酸能作为一合、二合或桥键配位体而与金属元素生成金属络合物。周期表中的 III、IV、V、VI 主族，I、II、III 副族和 VII 以及包括稀土金属和铀等各种金属与巯基乙酸的络合物都曾作过研究。双巯基乙酸氢锑 [antimony hydrogen bis (thioglycolate)] [16743-24-1], $Sb(SCH_2COO)_2H$ 的双倍整合结构已为 X-射线结晶图谱所认定，四个同等的锑与二个巯基乙酸盐中的整合基团通过对称的氢键配位成明显的无终结的链^[27]。

4. 生产方法

巯基乙酸的最基本的生产方法是以氯乙酸钠和硫氢化钠在水介质中反应，反应物经酸化后用乙醚或其他适当的溶剂^[28]（如醇、酮、酯、取代的脲素等）萃取，分离后再以真空蒸馏提纯，而制得巯基乙酸。

这一过程中副反应的主要生成物是硫代二甘醇酸、二硫二甘醇酸和甘醇酸。在过程中应该避免与铁、铜、锰等有催化氧化性质的重金属接触；此外控制过程的温度、压力和 pH 值也可以减少副产物的生成，提高巯基乙酸的收率^[29]。

此法已经有连续化生产方法的报道^[30]。

在以巯基乙酸高碳酯为目的的生产中，可以用相应的醇将巯基乙酸从粗制的水溶液中萃取出来而直接酯化^[31]。

还有用含二氯乙酸的氯乙酸的方法^[32]和用硫化氢的高温方法^[33]。

可以用多种含硫化合物代替硫氢化钠与氯乙酸钠反应而生成含巯基乙酸的中间物，再经过适当的后续步骤而生成巯基乙酸，这些方法在每个硫上只引进一个羧甲基，避免了生成副产的硫二甘醇酸，见表 2。

表 2 巯基乙酸的其他生产方法

硫化物	中间物	后续步骤	参考文献
硫代硫酸钠	NaO_3SSCH_2COONa	水解	[34]
硫脲	$H_2NC(NH)SCH_2COOH$	水解, 氨解	[35]
二硫化钠	$(SCH_2COONa)_2$	还原	[36]
全硫酸钠	$S=C(SCH_2COONa)_2$	水解	[37]
烷基黄原酸盐	$\begin{matrix} S \\ \\ ROCSCH_2COONa \end{matrix}$	水解, 氨解 或硫解	[38]

在用硫代硫酸钠和二硫化钠为原料的基础上,近年来还有以硫化物还原芳香族硝基化合物的含硫废液和 $\text{CS}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 工厂的含硫废物^[39]与氯乙酸盐反应而制取巯基乙酸的专利报道。

用甲苯共沸脱水、蒸馏的方法可以从工业品制取无水巯基乙酸^[40]。

在萃取过程中根据副产硫代甘醇酸和二硫-二甘醇酸的含量,加入适量的碱^[41],或在蒸馏时使用带有再蒸馏器的精馏柱进行蒸馏^[42]而获得精制的巯基乙酸。

在成品中加少量多烷基取代的酚类,可以防止巯基乙酸含量降低^[43]。

可以采用添加叶绿酸、抗坏血酸、或乌洛托品,或用 $\text{C}_4\sim\text{C}_8$ 非芳香族碳氢化合物萃取的方法减少巯基乙酸商品的气味^[44]。

5. 产品规格和分析检验

5.1. 产品标准

巯基乙酸商品通常是 70% 或 80% 的水溶液,铵盐则是 50% 的水溶液。由于它们主要在配制长效卷发剂(或称冷烫精)中大量使用,这类商品的标准在美国由盥洗品协会颁布,1949 年颁布了巯基乙酸及其铵盐的标准^[45],1971 年该协会更名为化妆品、盥洗品和香料协会(简称 CTFA)后又重新颁布了巯基乙酸铵盐和异辛酯的标准^[46]。巯基乙酸和铵盐的标准见表 3。

5.2. 鉴定

巯基乙酸可以其红外光谱或其 2,4-二硝基苯醚的薄层色谱鉴定^[47]。也可以用各种颜色反应,如:与亚硝酸生成深红色的亚硝酰硫醇化合物,在稀氨溶液中与硝普钠呈现紫色,与铁离子在中性溶液中呈紫色,在氨水溶液中则呈现深的红紫色。此外,其他盐类的呈色反应有:铋——黄色,钨——蓝色,钴——橙色,汞——黑色,氰——深橙色,镍——红紫色,金或银——褐色。

5.3. 分析方法

巯基乙酸的含量以其与碘的定量(1mol 碘与 2mol 巯基乙酸)反应而测定。碘可以是标准溶液,也可以是在巯基乙酸存在下由碘酸根离子生成的碘。美国 CTFA 规定使用一种碘化物和碘酸钾配成的试剂^[48]。

另有先以氯化汞与巯基乙酸生成盐酸,再以碱滴定的中和法,最近的改进是添加足量的碘化钾与过量的氯化汞生成碘汞络离子后用酚酞指示剂作中和法滴定^[49]。还有一种对含硫-和二硫-二甘醇酸的巯基乙酸工业品的分析方法^[50]。

巯基乙酸酯类中的巯基乙酸含量需先用冷水萃取出来,将酯类分离后用中和法滴定分析,以避免酯类在滴定

表 3 巯基乙酸及其铵盐的 CTFA 标准

指 标	巯基乙酸 (70%) 1949 年	巯基乙酸铵(50%)	
		1949 年	1971 年
溶解度	能与丙酮、乙醇、乙醚、水混溶	能与乙醇、水混溶,不与丙酮、苯、氯仿、乙醚混溶	
色泽	无色至微黄	无色至微红	
气味	极微	极微	由买方规定
鉴定			与 CTFA 红外光谱一致
灰分, % <	0.05	0.05	0.05(硫酸盐灰分)
含量, %	±5	±5	±5(碘量法)
二硫-二甘醇酸 % <	2	2	2.0
铁(以 Fe 计) ppm <	1	1	1
铜(以 Cu 计) ppm <	1	1	1
铅(以 Pb 计) ppm <	1	1	20
砷(以 As 计) ppm <	1	1	3
浑浊度	10% 水溶液(以巯基乙酸计)不显浑浊		
pH 值(25℃)			5.5~6.5
酸值, mgKOH/g			无

中水解造成的误差。

在卷发液或脱毛用产品中的巯基乙酸可以用 CTFA 滴定法,或它的甲酯的气相色谱^[51]、高效液相色谱^[52]、或以加和不加醋酸镉沉淀剂的碘量法差值^[53]而测定。

空气中的巯基乙酸可以吸收于水中,然后用钨酸盐、磷酸钨或氯化铜显色^[54],也可以吸收于硅胶后用甲醇煮脱,再转化成氧肟酸铁显色^[55],然后用光电比色法测定。

6. 毒性和安全

巯基乙酸在化学品毒性登记(RTECS)中编号为 AI5950000。

在动物实验中,灌胃时的 LD_{50} 分别为小鼠 250mg/kg,大鼠 125mg/kg。对大白鼠和兔子注射含带标记硫的巯基乙酸,在尿中排泄出 80% (重量),在 1h 后血液中带标记硫的剩余量 < 3% (重量),而在 4~7h 后剩余量 < 0.1% (重量)^[56]。在小白鼠和兔子的剃过毛的皮肤上,终身每周施用两次 1% (重量) 和 2% (重量) 的巯基乙酸钠丙酮溶液的研究结果确认它是非致癌性的^[57]。因此,巯基乙酸被认为是具有中等毒性的化合物。

巯基乙酸的毒性可能来自它与酶类中巯基和氨基酸中的过硫键的氧化还原反应(参见 3.3.)。通过任何途径进入机体,均能引起糖尿病、肝中糖原储备减少,或代谢亢进^[58]。

纯巯基乙酸的酸性比醋酸强,对皮肤(尤其是损伤的)和眼睛有相当刺激,误服可引起中毒。中性或弱碱性的巯基乙酸盐溶液的刺激性比较小。卷发剂中巯基乙酸含量不超过 9%,pH 值低于 10,通常认为是安全的,卷发剂的相对毒性与其中的表面活性剂有关,烷基芳基磺酸、油酸或硬脂酸类及其混合物最低,烷基芳基聚醚磺酸盐类、油酰氯和蛋白质的缩合产物中等,而非离子性的芳香族聚乙氧基醇醚缩合物和阳离子性的烷基二甲苯基氯化物则高些^[59]。最近,CTFA 确认以一定间隔使用巯基乙酸及其铵盐或甘油酯是安全的^[60]。

与较大量巯基乙酸接触的人员应该带用防溅眼镜、不透水的靴子、围裙和手套。长期接触卷发液的美容操作人员应该带手套,以免指甲软化或皮肤变色。

空气中巯基乙酸的允许含量,在美国规定为 $4\text{mg}/\text{m}^3$ ^[61],前苏联为 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ ^[62],在美国某些州有更严格的规定。

巯基乙酸是可燃的,燃烧时会分解出剧毒的硫化氢气体。火警时可以用大量水、砂子、泡沫或二氧化碳灭火。

溅及皮肤时应迅速用大量水、并用肥皂洗涤,在洗涤下除去污染的衣物。溅入眼睛时也用大量水冲洗。对皮肤灼伤、眼睛损伤及呼吸中毒者均应送医院治疗。误服者应立即漱口,饮水或镁乳,急送医院治疗。

7. 包装和运输

巯基乙酸是二级有机酸性腐蚀品,对大多数金属均有腐蚀作用。因此,它的商品一般可以用塑料或玻璃容器包装,后者外用内衬不燃材料的木箱保护,外包装上应有“腐蚀品”标志。铵盐水溶液也可用铝桶盛装。

联合国危险货物运输专家委员会给定的巯基乙酸的联合国编号为 UNNo. 1940。国际海事协商组织的国际海上危险货物运输规则(IMDG CO≈DE)和国际民间航空组织及国际航空运输协会均将本品分类为 8 类 I 等。在客机上可运送 1L,货机上 30L。中国规定本品为 8·1 类,危规号 81611。

搬运本品时应轻拿轻放。贮存场所应该干燥、避光、阴凉,并且不得与酸和氧化剂共同存放。

少量泄漏时可以用纸吸干,用肥皂和水洗涤表面,所有污物、污水密封于塑料包装内送去处理。泄漏量较大时,处理人员应该带好防护用具。洒上 15% 以下的次氯酸钙溶液、静置 12h 后用稀释过的盐酸或氨水中和,再用大量水冲洗,经稀释的污水放入废水系统。

8. 用途

8.1. 毛发用品

8.1.1. 长效卷发剂

从 1940 年开始,巯基乙酸盐类广泛地用于配制长效卷发剂,一般含巯基乙酸铵[5421-46-4],pH 值 9~9.5。为了减少氮和硫的气味,避免过度接触对头发造成损坏和使用的方便性和安全性,人们对长效卷发剂的配制做过许多研究。巯基乙酸的单乙醇铵盐[126-97-6]和单甘油酯[30618-84-9]的氨味和碱性都比铵盐小,而且在同样的 pH 值下有较多的羟硫根阴离子,用它们可以配制出较低碱度的长效卷发剂。也有用铵盐配制弱酸性长效卷发剂的专利^[62]。

为减少硫的气味可以采用将巯基乙酸或其铵盐的水溶液在负压下低温蒸汽蒸馏^[63],或在配制时加入锆、铈或铈的化合物^[64],以及其他方法^[65]。添加表面活性剂和/或某些醇类^[66]可以加速卷发剂对头发的渗透,有的专利据称只需 1min 即可使头发成型^[67]。

长效卷发剂的作用机理是巯基乙酸化合物与卷在辊子上的角胱质头发中胱氨酸的—S—S—键作用,使其还原生成端基为—SH 基的半胱氨酸单元,并减少缩多氨酸之间的交链,从而使头发软化、收缩,适应卷在辊子上的应力而卷曲。在若干时间后用水将过量的卷发剂洗去,并使用温和的氧化剂(如:柠檬酸、酒石酸、磷酸等),在此过程中重新生成—S—S—键,头发卷曲的形状被固定,并使头发尽可能地恢复到自然条件。

为了使用方便,有一些不另外用中和剂的单包装卷发剂专利,例如用巯基乙酸铵和它的二硫化合物,二硫代二甘醇酸二铵[68223-93-8]^[67]。但是,美国在使用二硫化合物时,仍然使用中和剂。以巯基乙酸化合物为主的长效卷发剂的现状、发展,对头发的物理和化学作用,使用方法和配方举例的文献综述可参见[68]。

8.1.2. 直发剂

卷曲的毛发也可以用巯基乙酸铵使它伸直,其化学反应与作为卷发剂时是相同的,不过在力学上直发时是用压或拉的方法。直发剂一般是膏状产品,以便使它能附着在头发上。典型的产品 pH 值为 9.2~9.6^[69]。

8.1.3. 脱毛剂

调整到 pH=10~12.5 的巯基乙酸铵、或钠盐[367-51-1]、或钙盐[814-71-1]可以比卷发剂大得多的速率和强度作用于毛发,因而可以作为脱毛剂,除去不需要的毛发。曾经设计过一种快速而客观地模拟脱毛剂试样的实际使用条件的实验室脱毛仪,研究认为 pH=11 的钠

盐的脱毛作用比同样 pH 的其他盐类快,脱毛时间随 pH 值增高而缩短,最佳浓度一般为 5%^[70]。对应用工艺的研究认为 pH=11.8~12 是最佳的^[71]。脱毛剂的配方可以参见文献^[72]。

8.1.4. 染发

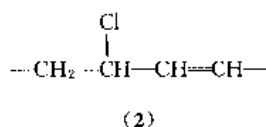
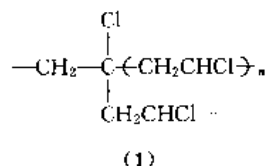
使用巯基乙酸化合物能使染发和卷发一次完成。用巯基乙酸盐处理头发时产生结合于头发蛋白质的 SH 基,可使头发对某些能与 SH 基结合的反应性染料有接受能力。这些反应性染料是带有硫代硫酸钠($-\text{SSO}_3\text{Na}$)基团的重氮组分的偶氮染料^[73]。由偶氮型直接染料和氨基蒽醌染料得到的头发颜色,可以在染浴中加小量水不溶性的巯基乙酸衍生物,例如其异丁酯^[10047-38-6],而增强^[74]。也可将某些弱酸性染料或酸性络合染料^[75],氧化染料^[76],甚至无机盐、如次硝酸铋^[77]与巯基乙酸化合一起使用而使头发染色。

8.1.5. 羊毛织物的整理

巯基乙酸与胱氨酸的反应能力也可应用于羊毛织物。毛织物经巯基乙酸处理后可以^[78]或不用^[79]聚合物处理的方法而获得防缩性能。用巯基乙酸也可以使羊毛地毯获得绒头抗压性能或绒头色差^[80],可以使废羊毛变得疏松^[81]。

8.2. 聚氯乙烯稳定剂

理论上,聚氯乙烯的结构是 $(-\text{CH}_2\text{CHCl}-)_n$,但在实际中存在着一定量的连接在叔碳(1)和内烯(2)部分的氯,具有这样结构的氯是不稳定的,在 150~210℃加



工或长期使用时会释出氯化氢,制品颜色改变,即聚合物降解。这种降解一旦引发就会沿着聚合物的链蔓延。因此,在加工时必需加入稳定剂。稳定剂的主要作用机理是置换前述的活泼氯和吸收或中和降解时产生的氯化氢,减少进一步降解^[82]。

较早使用的稳定剂是一种或几种重金属(如:锌、镉、锡、铋或铅等)的盐类,颇为有效,但毒性较大使聚氯乙烯制品的使用受到一定限制。巯基乙酸及其衍生物是良好的稳定剂。在刚性聚氯乙烯的注塑和压延加工中,以 $-\text{C}-\text{Sn}-\text{S}-\text{C}-$ 键合的烷基锡巯基乙酸酯是最主要的稳定剂。自从 1953 年,单丁基锡三巯基乙酸异辛酯

[25852-70-4],双丁基锡双巯基乙酸异辛酯 [25168-24-5],和三丁基锡单巯基乙酸异辛酯 [52000-17-0]以及类似的己酯和环己酯^[83]用作聚氯乙烯的稳定剂以来,巯基乙酸异辛酯 [25103-09-7]逐渐成为烷基锡巯基酸酯类稳定剂中最有用的硫化合物成分。

用于制取聚氯乙烯稳定剂的巯基乙酸酯的品种极多。除异辛酯外,较多见的是它的丁酯 [10047-28-6],2-乙基己基酯 [7659-86-1],3-甲氧基丁酯 [27431-39-6]等。

这类稳定剂中使用的锡化合物以烷基(甲基、丁基、辛基)锡为主,也有稍为复杂的、简称“酯-锡”的烷基基羰基乙基锡^[84]。因为这类稳定剂中烷基锡和巯基乙酸酯的组合通常是二烷基锡双巯基乙酸酯,各种二烷基锡尤为重要。

除了分子结构相对简单的烷基锡巯基乙酸酯以外,单烷基锡或双烷基锡的单巯基乙酸酯通过其中的锡以多硫键生成的二缩或多缩物也被用作聚氯乙烯的稳定剂^[85]。

含铋的稳定剂多数以铋-三巯基酸酯的形式使用。曾经研究过带硅氧烷基团的巯基乙酸酯类作为聚氯乙烯稳定剂^[86]。

也曾报道过将这类稳定剂用作 ABS 树脂及其与聚氯乙烯拼混树脂的稳定剂^[87]。更可以用作氯化的聚氯乙烯的稳定剂^[88]。

由辛基锡和甲基锡与巯基乙酸酯组成的稳定剂是低毒或无毒的,已被美国食品和药物管理局(FDA)和许多其他国家的管理部门认可用于食品加工厂的聚氯乙烯供水管道和食品包装^[89]。1983 年 FDA 又进一步明确巯基乙酸的 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{16}$ 酯和辛基锡三氯化物或二辛基锡二氯化物组成稳定剂可以小于 3%的量用于与食品接触的聚氯乙烯及其共聚物。稳定剂中的锡含量为 10.8~11.8%(重量),巯基硫为 8.0~8.6%(重量),稳定剂对水和己烷介质的迁移小于 0.5ppm^[90]。

因为这类稳定剂性能良好,低毒甚至无毒,能使制品有较好的透明度,并可以用于建筑材料制品,发展前景良好,是作为原料的巯基乙酸及其酯类的重要用途。

8.3. 聚合过程中的催化剂和链转移剂

1946 年,曾发现硫醇类化合物能改变苯乙烯和丁二烯共聚产品的性质^[91]。其后人们认识到,巯基乙酸酯类像硫醇化合物一样,能与有机过氧化物或其他能生成自由基的化合物所生成的自由基反应使之生成非活性的分子,硫醇基本身则失去一个氢而生成自由基,可以 $\text{RS}\cdot$ 表示^[92]。在以自由基机理进行的单体聚合作用中, $\text{RS}\cdot$ 和增长中的聚合物自由基两者竞相与单体分子反应。 $\text{RS}\cdot$ 生成的相对速率,以及增长中的聚合物自由基和 $\text{RS}\cdot$ 与单体分子反应的竞争能力两者决定了硫醇化合物影响聚合反应的净效应,而促进或减缓聚合反应,或改

变聚合物的分子量及其分布。根据它的功能而将它称为催化剂、促进剂或链转移剂。

巯基乙酸能与多种氧化剂,如:过硫酸钾^[93]、溴酸钾^[94]、高锰酸钾^[95]、铈盐^[96]、钒化合物^[97]等组成聚合过程中的氧化还原引发体系,曾在各种丙烯酸系单体的聚合反应中对它们进行了研究。

在丙烯腈^[98]和甲基丙烯酸甲酯^[99]的聚合配方中添加少量巯基乙酸或其酯类能制取不变色、低粘度和热稳定的、挥发物少的聚合产品,并有在管式反应器中连续聚合的报道。

在氯乙烯的本体或乳液聚合中^[100]添加巯基乙酸或其酯类能获得聚合度较低(从 800 以上降低到 650 以下)、分子量分布较集中,孔隙率及颗粒分布较好,和残余单体少的产品,并能减少反应器积垢。

巯基乙酸或其酯类还可用于制取以羟基或羧基为端基的聚苯乙烯及聚苯乙烯橡胶^[101]、液状氯丁橡胶^[102]、多种丙烯酸系单体的聚合物或共聚物^[103],作为玻璃纤维增强剂,耐久性吸湿剂、涂层材料、密封剂和电子摄影光感受器粘合树脂的组分等。

巯基乙酸也可以用作某些单体的阻聚剂^[104]。

8.4. 金属处理

8.4.1. 清洗和缓蚀

巯基乙酸及其盐类的溶液 pH 值范围很宽,并有与许多金属成盐和络合的性质,使它们能增加清洗剂和浸蚀剂的效率,并减少被处理金属的腐蚀。它们可以与亚硫酸钠^[105]、氨基磺酸^[106]、EDTA 铵盐^[107]、盐酸^[108]和表面活性剂^[109]配制金属清洗剂。除了用于钢铁以外,也可以用于镀锌铁板和铝表面除油等。能用于配制电解精制铜的阴极除垢^[110]、铁路车辆^[111]、汽车的冷却系统^[112]和化油器^[113]、铜的防腐涂层^[114]、和油气井^[115]等特定场合使用的清洗剂。

含巯基乙酸高碳酯的银器用清洗抛光剂可使银的光泽最少改变^[116]。

8.4.2. 化学镀层

近年巯基乙酸应用于金属的化学镀层方面得到相当的注意和进展,例如应用于镀铜^[117]、镍^[118]、铬^[119]、锡镍^[120]、铜镍^[121]、磁性铁镍^[122]、锌锰^[123]、及钯合金^[124]、铁或铁钨^[125]等均有专利报道。应用巯基乙酸能改善镀层质量、提高合金浴中某种金属的利用率,使镀层的材料能用作电接点材料、印刷电路以及制造电解用电极等,以降低贵重金属的消耗、降低制品成本,或可兼得改善环境保护的效果。

8.4.3. 萃取金属

巯基乙酸衍生物与金属的反应能力也可以应用于将

贵重金属,如铜、银、金、汞等从稀的水溶液中萃取出来^[126],对铈和钼的萃取也有研究^[127]。也可以将盐酸溶液中的四价锡和三价锑通过萃取而分离^[128]。

8.5. 分析化学中的应用

巯基乙酸可以与许多离子显示颜色,作为初步定性。它也能与许多元素的离子生成具有一定吸收波长和吸收强度的、相对稳定的络合物溶液。从而可以用分光光度法测定其含量。通过对各种实用材料或实用过程中的物料研究,可以用这种方法分析测定的元素离子包括:银^[129]、铝^[130]、钛^[131]、铋^[132]、钒^[133]、钨^[134]、铌^[135]、钼^[136]、铯^[137]、铁^[138]、钴^[139]、钨^[140]、镭^[141]和非金属的亚硝酸根离子^[142]等。此外,也可以用于其他仪器分析方法,如电位法测定锡或钨^[143],原子吸收光谱法测定铁^[144]以及极谱法测定铜^[145]。

巯基乙酸也可以用于滴定法分析,作为直接滴定剂或过量试剂通过反滴定而测定铜或其他金属^[146],在溶液中含多种金属离子时可以加入 EDTA 滴定液,在消去过量的 EDTA 后,用巯基乙酸将某种特定元素的 EDTA 络合物解离,再根据解离出来的 EDTA 的量而确定该元素的含量^[147]。

此外,巯基乙酸的这种性质也可以利用于分析样品的处理,使样品能适于各种分析方法^[148],在多种金属离子共存的情况下用作掩蔽剂^[149],而测定某一种金属的含量。

8.6. 其他

最近有不少关于用巯基乙酸与周期表中 VI 和 VII 族元素制取碳氢化合物加氢脱硫用的催化剂的专利^[150],据称这种催化剂与惯用的催化剂相比的优点是:不需丁硫醇预硫化,不需要活化或可以在较低温度下活化,脱硫率高。

在用硫酸为催化剂的由苯酚和丙酮制取双酚 A 的生产过程中,加入巯基乙酸(有时还有少量二元酚)作为助催化剂^[151]可以使反应加速、降低反应温度。减少硫酸的用量、并提高收率。在以杂多酸和磷化合物为催化剂的这一过程中也可以用巯基乙酸作为助催化剂^[152]。如果用阳离子树脂为催化剂,则巯基乙酸可用于这类催化剂的再生^[153]。

由于巯基乙酸与银生成的络合物比硫代硫酸银更稳定,用于照相定影浴中能防止金属银的沉着、并改进印制品对油墨的吸收率^[154]。在彩色照相显影液中使用时可以改进色彩及稳定性^[155]。

在废水处理方面,巯基乙酸可以从含铜盐的废水、化学镀废液中,将铜除去^[156],从照相废液中回收银^[157]。用巯基乙酸处理过的羊毛能吸附废水中的汞或其他重金属使之降低到 ppb 水平^[158]。

9. 经济概况

1990 年前后,全世界巯基乙酸年产量约为 15~20kt,主要在欧、美各国生产^[159]。

1980 年,美国巯基乙酸的年产量为 4000t,价格为 3.80 美元/kg。80 年代中期以来价格维持在 4.50~4.60 美元/kg^[160]。

80 年代日本巯基乙酸年产量 500t 左右,价格为 1000 日元/kg。年生产铵盐 600t 左右,价格为 500~700 日元/kg,主要用于卷发剂约占 80~90%,金属防锈剂约占 8~10%,另外每年需要酯类用作聚氯乙烯的稳定剂,约 700t,自产和进口各半^[161]。

中国有四、五家工厂生产,巯基乙酸的含量 12~90%不等,执行各自的企业标准。1990 年前依浓度高低折算,巯基乙酸价格为 30~40 元/kg,另有巯基乙酸试剂及其烷基锡类稳定剂生产^[162]。

参考文献

- [1] Carius, L., *Ann.*, **124**, 43 (1862).
- [2] Aguilar, M. et al., *An. Quim.*, **74**(2), 253 (1978).
- [3] Ellis, K. J. et al., *J. Solution Chem.*, **6**(3), 183 (1977).
- [4] Larsson, E., *Svensk Kem. Tidskr.*, **45**, 65 (1933).
- [5] Mulvaney, J. F., *Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc.*, **5**, 33 (1946).
- [6] Schöberl, A. et al., *Ber.*, **B 77**, 371 (1944).
- [7] Karasch, M. S. et al., *J. Biol. Chem.*, **113**, 537 (1936).
- [8] Walker, G. T., *Seifen-Ole-Fette-Waches*, **88**(19), 563 (1962).
- [9] Nikam, S. S. et al., *Chem. Ind. (London)*, (18), 720 (1982).
- [10] 公開特許公報 昭 63—63632 (1988), 松本正勝等 (財団法人相模中央化学研究所, 日本鉱業株式会社).
- [11] Lecher, H., *Ber.*, **53**(13), 591 (1920); Godard, D. et al., *J. Biol. Chem.*, **106**, 605 (1934).
- [12] Bersin, T. et al., *Ber.*, **B71**, 1015 (1938).
- [13] Fava, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 833 (1957).
- [14] NL—A 6605863 (1966.), Orsymonde, S. A.,
- [15] Mellander, A., *Svensk Kem. Tidskr.*, **46**, 99 (1934); Hellstrom, B., *Z. Physik Chem.*, **A177**, 339 (1936).
- [16] Smith, B. et al., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1111 (1954).
- [17] Backlund, B., *Arkiv Kemi Mineral, Geol.*, **14A** (1), 25 (1940); Hellstrom, N., *Ber.*, **69B**, 2003 (1936).
- [18] Hornberg, B., *J. Prakt. Chem.*, **141**, 93 (1936).
- [19] US 3209012 (1965), Miller, E. H. et al. (Carlisle Chemical Works, Inc.).
- [20] Schöberl, A., *Angew. Chem.*, **64**, 82 (1952).
- [21] Ritter, J. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5576 (1952); Brick, M. et al., *Tetrahedron*, **27**, 5713 (1971).
- [22] US 3885039 (1975), Pinkowski, N. J. et al. (M and T Chemical, Inc.); Knoppova, V. et al., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 1589 (1974).
- [23] Репитков, В. М., *Общ. и прикл. химия*, (2), 33 (1970).
- [24] Nimz, H. et al., *Chem. Ber.*, **104**(6), 1871 (1971); **104**(8), 2359 (1971).
- [25] Sears, K. D. et al., *Phytochemistry*, **9**(7), 1589 (1970); Tamir, M. et al., *Phytochemistry*, **10**(11), 2769 (1971).
- [26] US 3490991, 3490993, 3490994, (1970), Fisher, W. E. et al. (Owens Illinois Inc.); Fisher, W. E., *Tappi*, **55**(2), 2349 (1972).
- [27] Hansson, I., *Acta Chem. Scand.*, **22**, 509 (1968).
- [28] US 2658074 (1953), Bryant, C. F. et al. (Dow Chem. Co.); DE OS 3012580 (1981), Kuchlein, K. et al. (Cassela AG); US 4322550 (1982), Kimble, J. B. (Phillips Petroleum Co.); RO 88125 (1985) Elio, C. V. et al.
- [29] 公開特許公報 昭 49—75526, (1974), 富岡哲三 (富岡化学株式会社); 公開特許公報 昭 51—29440 (1976), 広瀬喜雄 (大塚化学薬品株式会社); DE—OS 2354098 (1975), Zengel, H. et al. (AKZO GmbH).
- [30] DE—OS 2711867 (1978), Klug, H. (Hoechst AG); 公開特許公報 昭 55—34794, 附 55—145663 (1980), 電気化学工業株式会社.
- [31] DE—OS 2005375 (1971), Herzog, H. (Deutsche Advance Production GmbH.); DD—90542 (1972), Helbig, H. et al.,
- [32] BE 903323 (1986), Tsui, M. E. (Grace W. R. & Co.); 特許公報 昭 32—8175 (1957), 豊田実.
- [33] SU 740761 (1980), Пономарев, В. Н. (Рубежан. фил. вороншилов. машиностроит. ин-та).
- [34] US 2594030 (1952), Coons, R. J. et al. (Gillie Safety Razr Co.); SU 1014829 (1983), Полянский, Л. И. Идр.; 刘增方, 化学试剂, **12**(1), 61 (1990).
- [35] Curpey, E. G., *Chem. Ind. (London)*, 840 (1951); 特許公報 昭 27—4158 (1952), 桃井希義等 (信越化学工業株式会社); HU1506660 (1962), Cserey, I. et al. (Elsol-Industria a Ktsz); PL50264 (1965), (Spoldzielnia Pracy Chemikow "Zenon") Jozefowicz, et al.; SU 180589 (1965), US 3522295 (1970), Константинов, Н. А.,
- [36] 板橋国夫, 有機合成化学協会誌, **18**, 347 (1960); Pereirade de Almeida M. et al., *Trib. Farm.*, **42**(1~2), 40, 45 (1974); NL 6500854 (1965), (M. & T. Chemical Inc.); DD 236347 (1986), Matschiner, H. et al. (Martin-Luther-Universitaet Halle-Witten-berg).
- [37] BE 668463 (1965), NL—A 6510 637 (1967), (Dr. Spiess GmbH.); US 3595903 (1971), Greco, C. C. (Stauffer Chemical Co.).
- [38] US 3860641 (1975), Zengle, H. et al. (AKZO GmbH); ZA 7404097 (1975), Werneke, M. F. (Am. Cyanamide Co.).

- [39] Mishra, D. P. et al., *Chem. Age India*, **32** (11), 955 (1981); DD 238239 (1986), Matschiner, H. et al. (Martin-Luther-Universitaet Halle Wittenberg).
- [40] Shrinner, R. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2002 (1939).
- [41] 公開特許公報 昭 54—81220 (1979), 玉島一雄等(電気化学工業株式会社).
- [42] 公開特許公報 平 2—72115 (1990), 木村智等(タイセル化学工業株式会社).
- [43] DD 224843 (1985), Kirchner, R. et al. (VEB Arzneimittelwerk Dresden).
- [44] Campbell, J. A. et al., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **44**, 504 (1955); 公開特許公報 昭 59—27866 (1984), 中山順一(ライオン株式会社); DE OS 3243959 (1983), Sandner, I. et al. (Merck Patent GmbH.).
- [45] Board of Standards, The Toilet Goods Assoc., Inc., *Toilet Goods Assoc., Spec. No. 31* (04. 27. 1949); *Toil et Goods Assoc., Spec. No. 32* (05. 20. 1949).
- [46] "Ammonium Thioglycolate", CTFA Specification, Rev. May 30, 1971; "Infra-Red Spectrum", CTFA Method G1-1, Cosmetic Toilettry and Fragrance Association, Inc., Washington D. C..
- [47] Thamm, E., *Seifen, Oele, Fette, Wachse*, **98**, 258 (1972).
- [48] "Determination of Thioglycolic Acid and Dithioglycolic Acid", CTFA Method D9-1, Cosmetic Toilettry and Fragrance Association, Inc., Washington D. C., May 30, 1971.
- [49] 赵中杰, 分析化学, **14**(4), 317 (1986).
- [50] Nutiu, R., *Rev. Chim. (Bucharest)*, **24**(11), 916 (1974).
- [51] Goetz, N. et al., *Analyst*, **104**, 1662 (1979).
- [52] 福田陽治等, 衛生化学, **31**(3), 209 (1985); 小山纯一等, 分析化学, **37**(3), 142 (1988).
- [53] 邴伟章, 化学世界, **24**(10), 300 (1983).
- [54] Тулева, Р. В., *Гигиена и санитария*, **32**(3), 62 (1967).
- [55] Розова, Н. Д., *Гигиена труда и проф. заболевания*, **14**(9), 58 (1970).
- [56] Bakshy, S. et al., *Arch. Int. Pharmacodyn. Ther.*, **197** (1), 5 (1972).
- [57] Stenback, F. G. et al., *Food Cosmet. Toxicol.*, **15**(6), 601 (1977).
- [58] H. B. 拉扎列夫 3. H. 列维娜主编, 吕式琪等译, 《工业生产中有害物质手册》, 第二卷(修订第七版), 674 页, 化学工业出版社, 北京, 1988 年; 董华棧等, 《化合物的毒性及其环境保护参数手册》, 544 页, 人民卫生出版社, 北京, 1988 年.
- [59] Gershbein, L. L., *J. Pharm. Sci.*, **68**(10), 1230 (1979).
- [60] Cosmetic Toilettry and Fragrance Assoc. Inc., *J. Am. Coll. Toxicol.*, **10**(1), 135 (1991).
- [61] Marshall, S., "Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens", 3rd ed., vol. 1, p. 1551, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1991.
- [62] 特許公報 昭 48—44862 (1973), 特許公報 昭 56—18571 (1981), 山崎伊久江.
- [63] 公開特許公報 平 1—09918 (1989), 野崎利雄等, (花王株式会社).
- [64] 特許公報 昭 62—29138 (1987), 上石幸男等(山栄化学株式会社); US 4675181 (1987), Kamiishiyukio et al. (San-Ei kagaku Co. Ltd.).
- [65] DE-OS 3416044, DE-OS 3416075 (1985), Kubo Sanae et al. (Shiseido Co. Ltd.).
- [66] EP 363057 (1990), Mathews, R. A. et al. (Redken Laboratories, Inc.).
- [67] US 3840656 (1974), Kalopisis, G. et al. (L'Oreal); EP 344653 (1989), Kolc, S. J. et al. (Curtis, Helene Industries, Inc.).
- [68] Hollenberg, D. et al., *Seifen, Oele, Fette, Wachse*, **117** (3), 81 (1991).
- [69] US 3654936 (1972), Wajaroff, T. (Wella AG); ZA 7505670 (1976), Anderson, E. R. (Aspro-Nicholas Ltd.).
- [70] Elliot, T. J., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **25**(7), 367 (1974).
- [71] Khadzhiev, I. K. et al., *Formatsiya (Sofia)*, **30** (1), 9 (1980).
- [72] Rieger, M. M., *Cosmet. Toilettries*, **94**(5), 71 (1979).
- [73] US 3415606 (1968), Randerbrock, R. E.
- [74] US 3567355 (1971), Boosen, K. J. (Therachemie Chemisch-Therapeutische GmbH).
- [75] 特許公報 昭 50—09852 (1975), 辻昌康(株式会社朋友商会).
- [76] CN 1037080 (1989), 张德山; DE-OS 2913808 (1979), Grollier, J. F. et al. (Oreal S. A.).
- [77] 公開特許公報 昭 55—120508 (1980), 河野武(株リスブラン).
- [78] GB 1964660 (1967), GB 1067903 (1967), Arno, R. F. et al. (International Synthetic Rubber Co., Ltd.); GB 1560937 (1980), Garcia, D. J. J. et al. (I. W. S. Nominee Co. Ltd.).
- [79] AU 277493 (1967), Lipson, M. (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization); ES 508125 (1982), Garcia, D. J. J. et al. (Consejo Superior de Investigaciones Cientificas).
- [80] 公開特許公報 昭 53—74190 (1978), 古井秀伝志(住江織物株式会社).
- [81] 特許公報 昭 64—48280 (1989), 宮本武明等(キッコーマン株式会社、花王石鹼株式会社).
- [82] Nass, L. I. in Bikales, N. M. ed., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 12, pp. 738~742, 746~748, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1970.
- [83] US 2648650 (1953), Weinberg, E. L. et al. (Metaland Thermit Corp.).
- [84] US 4086362 (1978), US 4134878 (1979), Burley, J. W. et al. (AKZO GmbH.); 公開特許公報 昭 52—152446 (1977), 皆川源信等(アデカ、ア-ガス化学株式会社).

- [85] US 3869487(1975), US 3890227(1975), Kuegele, T. G. et al. (Cincinnati Milacron Chemicals Inc.).
- [86] FR 2611730(1988), Gay, M. (Rhône-Poulenc Chimie).
- [87] 公開特許公報 昭53-134051(1978), 本橋昭等(三共有機合成株式会社); 公開特許公報 昭53-134052(1987), 佐藤藤治等(三共有機合成株式会社).
- [88] 公開特許公報 平2-269756, 平2-296854(1990), 足立輝文等(徳山積水工業株式会社).
- [89] "US Code of Federal Regulations", Title 21, Sections 178-2010.
- [90] *United States Food and Drug Administration, Fed. Regist.*, **48**(35), 7169(02.18.1983).
- [91] Snyder, H. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1422(1946).
- [92] Gregg, R. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3740(1948).
- [93] Kasinithi, K. et al., *Polym. Commun.*, **25**(6), 179(1984).
- [94] Shukla, J. S. et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**(2), 531(1979); *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A16**(5), 1047(1981).
- [95] Samal, R. K. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**(1), 41(1981); Gopalan, A. et al., *Eur. Polym. J.*, **19**(9), 817(1983).
- [96] Lenka, S. et al., *colloid polym. Sci.*, **260**(12), 1314(1982).
- [97] Samal R. K. et al., *Eur. Polym. J.*, **17**(9), 1005(1981); Lenka, S. et al., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A19**(3), 331(1983).
- [98] 特許公報 昭46-37728(1971), 根岸捨己(帝人株式会社); DD 89709(1972), Siegemund, G. et al.
- [99] DE 1645232(1975), Wohnhas (Roehm GmbH); US 3801541(1974), Hoffmann G. H. (E. I. du Pont de Nemours & Co.); 公開特許公報 昭53-21288(1978), 浜田隆樹等(住友化学工業株式会社); US 4196272(1980), Gorretta, L. A. (Nalco Chemical Co.).
- [100] DE-OS 2748469(1978), Stanaback (Tenneco Chemicals Inc.); 特許公報 昭49-31746, 伊藤維厚等(住友化学工業株式会社); 公開特許公報 昭63-317306(1988), 福田正明等(チツソ株式会社); 特許公報 昭51-37309(1976), 荒井秀等(信越化学工業株式会社); 特許公報 昭52-24953(1977), 小柳俊一等(信越化学工業株式会社); EP 258832(1988), Sharaby, Z. (Goodrich B. F. Co.).
- [101] 公開特許公報 昭60-4501(1985), 三谷勝男(徳山曹達株式会社); 公開特許公報 昭57-44608, 昭57-44609(1982), 関谷正明等(丸善石油株式会社); 公開特許公報 昭63-83107(1988), 川道正直等(新日本製鉄株式会社, 新日本鉄化学株式会社).
- [102] 公開特許公報 昭53-50285(1978), 公開特許公報 昭54-70392(1979), 昭54-112959(1979), 丸橋清信等(電気化学工業株式会社).
- [103] US 4001161(1977), Song, D. S. et al. (Am. Cyanamide Co.); 公開特許公報 昭55-160009(1980), 岸本泰志等(旭化成工業株式会社); 公開特許公報 昭54-23697(1979), AKZO, N. V.; 公開特許公報 昭60-110702(1985), 公開特許公報 昭61-4702(1986), 筒井晃一等(日本ペー インク株式会社); 公開特許公報 平3-179048(1991), 長砂秋也等(日本触媒化学工業株式会社); US 4054233(1977), Cawley, J. D. (Eastman Kodak Co.); 公開特許公報 昭61-66779, 昭61-66780 昭61-293283(1986), 田原昌治等(日東電気工業株式会社); 公開特許公報 平2-308165, 平2-308166, 平2-308167, 平2-308168(1990), 加藤栄一等(富士写真フイルム株式会社).
- [104] SU 806688(1981), Пантух, Б. И. и др. (Стерлитамакский. опыт-пром. Нефтехим. з-д.); 公開特許公報 昭53-40701(1978), 高木唱洋等(日本エクスラン工業株式会社).
- [105] US 3282848(1966), Haslam, J. H. (E. I. du Pont de Nemours & Co.).
- [106] 特許公報 昭47-32568(1972), 甲斐山忠澄等(日東理研工業株式会社).
- [107] 特許公報 昭49-14629(1974), 玉川忠(栗田工業株式会社).
- [108] 公開特許公報 昭49-96929(1974), 刘兴兆(仙田苴子).
- [109] HU 29626(1980), Szabadke, O. et al. (Vesz Prenci Vegyipari).
- [110] 公開特許公報 昭55-128595(1980), 松田晃等(古河電気工業株式会社, 古河金属工業株式会社).
- [111] EP 241779(1987), Campagua, G. (Centro Applicazione Moderni Prodotti Industriali; S. r. l.).
- [112] US 3962109(1976), Oberhofer, A. W. et al. (Nalco Chemical Co.).
- [113] 公開特許公報 平3-86797(1991), 大島次郎等(三菱自動車株式会社).
- [114] 公開特許公報 平1-263286(1989), 橋本雅志等(株式会社ネオス).
- [115] WO 88-2432(1988), Shin, C. C. (Great Lake Chemical Corp.).
- [116] US 3330672(1967), Kroll, H. et al. (Phillip A. Hunt Chemical Corp.); DE 1282414(1968), Schlegel, H. et al. (Wuerttembergische Metallwarenfabrik).
- [117] EP 297306(1989), DE 3836521(1990), Dahms, W. et al. (Schering AG).
- [118] DE 2811472(1978), Kajiyama Hirohisa et al. (Tokuyama Soda Co. Ltd.); 公開特許公報 昭60-92496(1985), 坂田昭博等(東亜合成化学工業株式会社); 公開特許公報 平1-222064(1989), 渡部陸好等(株式会社日立製作所).

- [119] EP 79768(1983), Barley, D. J. et al. (International Business Machines Corp.).
- [120] NL 83-02150(1984), (Nitto Electric Industrial Co. Ltd.); 公開特許公報 平 1—259191(1989), 福岡万博等(株式会社コサク).
- [121] Ishikawa Masami et al., *Met. Finish.*, **81**(4), 17(1983).
- [122] Srimathi, S. N. et al., *Mater. Chem. Phys.* **11**(4), 35(1984).
- [123] 公開特許公報 昭 62—44393(1987), 原富啓(日本鋼管株式会社).
- [124] US 4673472(1987), Morrissey, R. J. et al. (Technic Inc.); DE 3935664(1991), Camus, O. et al. (Heraeus W. C. GmbH).
- [125] 公開特許公報 昭 53—103937(1978), 多和田敏(蛇の目ミシン工業株式会社).
- [126] IL 44867(1977), Suszer, A. et al.
- [127] Димитарнико, М. Е. и др., *LatoPSR Akad. Vestis. Kim. Sér.*, (4), 445(1979); (1), 66(1980).
- [128] Hartwig, M. A. et al., *J. Radioanal. Chem.*, **42**, 105(1978).
- [129] 朱鸣, 冶金分析, **9**(1), 52(1989).
- [130] 公開特許公報 昭 60—222755(1985), 落合崇等(住友金属工業株式会社).
- [131] Banejee, S. et al., *Talanta*, **33**(4), 360(1986).
- [132] Karadakov, B. P. et al., *Khim. Ind. (Sofia)*, **46**(2), 59(1974).
- [133] Ramakrishna, R. S. et al., *Talanta*, **24**(10), 639(1977).
- [134] Wuensch, G. et al., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **295**(2—3), 119(1979); SU 831737(1981), Арханович, Т. В. и др.
- [135] Dutta, R. K. et al., *Talanta*, **21**(10) 1091(1974).
- [136] Шенко, В. А. и др., *Завод. лаб.*, **41**(9), 1061(1975); Rao, S. P. et al., *Indian J. Chem. Sect. A*, **20A**(6), 139(1981).
- [137] У з б. химия ж. **21**(3), 3(1977); Ж. аналит. хим., **27**(7), 1305(1972).
- [138] Indian Standard, 8232—1976; Brit. Standard 3773—1964; 根守章等, 分析化学, **32**(11), 706(1983).
- [139] Pandey, L. P. et al., *NML Tech. J.*, **18**(3), 139(1976); Гусев и др., *Азерб. хим. ж.*, No. 6, 105(1977).
- [140] Diamantatos, A., *Anal. Chim. Acta*, **61**(2), 233(1972); Горюнова, Л. К. и др., *Нефтеперераб. и нефтехим. (Москва)*, (6), 39(1982).
- [141] Muralikrishna, V. et al., *Indian J. Chem. Sect. A*, **14A**(5), 368(1976).
- [142] Rawat, J. P., *Indian J. Chem.*, **13**(6), 627(1975).
- [143] 李德玉等, 暨南理医学报, (1), 30(1984); Vagand, V. et al., "Lucr. Conf. Nat. Chim. Anal. 3rd", vol. 1, p. 183, 1971.
- [144] Glaeser, E. et al., *Chem. Tech. (Leipzig)*, **27**(9), 545(1975); *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **4**(6), 533(1976).
- [145] 黄正忠等, 环境化学, **7**(3), 72(1988).
- [146] Bose, R. et al., *J. Indian Chem. Soc.*, **54**(9), 917(1977); Tiwara, K. K. et al., *Talanta*, **11**(11), 1018(1984).
- [147] Raoot, S. et al., *Indian J. Technol.*, **21**(1), 39(1983); Raoot, S. et al., *Talanta*, **32**(10), 1011(1985); 王献科等, 岩矿测试, **10**(1), 64(1991).
- [148] Banejee, S., *Indian J. Technol.*, **16**(1), 41(1978); Agrawal, A. K., *J. Inst. Chem. (India)*, **57**(4), 159(1988); 张振森等, 分析化学, **9**(6), 703(1981); 袁有亮, 分析测试通报, **4**(3), 41(1985); 公开特許公報 昭 49—107593(1974), 平本克房(新日本製鉄株式会社).
- [149] Немодрук, А. А. и др., *Ж. аналит. хим.*, **37**(6), 1028(1982); Carbera, F. et al., *Analyst (London)*, **106**(1269), 1296(1981); Попов, В. А. и др., *Завод. лаб.*, **56**(2), 103(1990); 吴双城, 电镀与环保, **11**(2), 17(1991).
- [150] EP 289211(1988), EP 300629(1989), EP 357295(1990), US 4981828(1991), 公开特許公報 平 1—224048(1989), 公开特許公報 平 1—228552(1989), 公开特許公報 平 3—109945(1991), 高橋康人等(住友金属鉱山工業株式会社).
- [151] CZ 152945(1974), Cerny, O. et al.; US 4052406(1977), Sun, K. K. (Upjohn Co.).
- [152] CN 1039796(1990), 王恩波等; PL 90948(1977), Hałas, E. (Politechnika Rzeszowska).
- [153] 特許公報 昭 57—75146(1982), 森盛等(三菱化成工業株式会社).
- [154] DE 1949418(1968), Bass, J. D. (Eastman Kodak Co.); Bass, J. D., *Res. Discl.* **140**, 33(1975); Haist, G. M. et al., *Photogr. Sci. Eng.*, **20**(5), 220(1976); 公开特許公報 昭 55—98753(1980), 椿井靖雄(三菱製紙株式会社).
- [155] 公开特許公報 昭 62—178959(1987), 青木尚之等(小西写真工業株式会社); 公开特許公報 平 1—73344(1989), 藤本典等(富士写真フイルム株式会社).
- [156] DE—OS 2628649(1977), Werner, S. B. (Chemisches Institut Schaefer AG); 公开特許公報 昭 51—83069(1976), 田中実等(スタンレ電気株式会社).
- [157] 公开特許公報 平 3—252626(1991), 石川政雄(コニカ株式会社).
- [158] 公开特許公報 昭 49—16693(1974), 小林力夫(工業技術院).
- [159] "Ull mann", 5th ed., vol. A16, p. 267, 1990.
- [160] 杨子江主编, 《美国化工产品手册》, 453页, 天津科技翻译出版公司, 1992年.
- [161] "1984年フラインケミカル年鑑", p. 369; "12394の化学商品", p. 450, 化学工業日報社出版, 1994.
- [162] 《中国化工产品大全》, 上卷, 537页, Da197; 中国物资出版社, 1989年; 奚若明等, 《中国医药化工产品大全》, 第二卷, 769页, 64000A; 科学出版社, 1990年; 上海化轻公司第二化工供应部, 《化工产品应用手册》, 72页, 上海科技出版社, 1989年.

quyu jinglian

区域精炼 Zone Refining

孙贵如 北京有色金属研究总院

杜光庭 清华大学工程物理系核能技术研究院

1. 原理	204	3.3. 加热与冷却.....	211
1.1. 分凝现象.....	204	3.3.1. 感应加热.....	212
1.1.1. 基础概念.....	204	3.3.2. 电子束加热.....	212
1.1.2. 分配系数.....	204	3.3.3. 冷却.....	212
1.2. 正常凝固过程中的溶质分布.....	205	3.4. 搅拌.....	212
1.3. 区域精炼过程中的溶质分布.....	206	3.5. 移动机构.....	212
1.3.1. 熔区单次通过的溶质分布.....	206	3.6. 真空区域精炼(真空区熔提纯).....	212
1.3.2. 熔区多次通过的溶质分布.....	207	3.6.1. 被提纯物质的蒸发损失.....	212
1.3.3. 区域精炼中的杂质“倒流”现象.....	207	3.6.2. 杂质的蒸发效应.....	212
1.3.4. 溶质的极限分布.....	208	3.6.3. 真空区熔曲线的近似计算.....	212
2. 主要影响因素	208	3.7. 与其他技术联合的区熔技术.....	213
2.1. 熔区长度.....	208	3.7.1. 水平区熔技术.....	213
2.2. 熔区移动速度.....	208	3.7.2. 液封区熔法.....	213
2.3. 固液界面上的温度梯度.....	208	3.7.3. 薄合金区熔结晶法.....	213
2.4. 液相中的混合度.....	208	3.7.4. 微量区熔法.....	214
2.5. 区域精炼中的物质输运.....	208	3.7.5. 温度梯度区熔法.....	214
3. 区域精炼设备和技术	208	参考文献	215
3.1. 有容器的区域精炼.....	208	基本参考文献	216
3.2. 无坩埚区域精炼.....	209		

区域精炼也称区域提纯,是专以提纯为目的的区域熔炼,也称区域熔化或简称区熔,是区域熔炼中最重要的技术。它是靠局部加热使材料锭条上出现一个狭窄熔区,并将此窄熔区缓慢移动,利用杂质在固相和液相中溶解度的不同,通过熔化和凝固达到提纯的目的,是改进的分部结晶经典纯化技术。此项技术是50年代初从贝尔(Bell)电话实验室发展起来的,由Pfann^[1]提出并应用于制取高纯锑。

区域精炼技术的出现和发展为提纯物质、制备高纯材料提供了先进技术,从而满足了电子工业对高纯材料和晶体完整性好的半导体材料的需要。该技术现已广泛用于制备高新技术发展所需的许多高纯和超高纯材料(见高纯物质)。如高纯难熔金属铌、钼、钨,超高纯铝、

镓、铜、银、碲、硼,高熔点碳化物,稀土硼化物以及各种石榴石、无机化合物和有机化合物。

提纯通常认为是针对外来原子(杂质)而言,实际上许多区域精炼新技术都与晶体生长技术紧密联系着。随着科学技术的发展,人们已认识到点缺陷(空位、间隙原子)、线缺陷(位错线)、面缺陷(层错、孪晶、晶粒间界等)都影响材料的物理和机械性能,在高纯材料中影响更为突出。材料的结构完整性还直接与晶体生长模式有关。

许多晶体生长方法,如布里奇曼单晶生长法,梯度凝固法等,其单晶的生长都是依狭窄熔区的移动完成,事实上已构成区域精炼的条件。也就是说,晶体生长过程也是一个提纯过程。在这种情况下,就可以获得高纯、完整性好的晶体。

制备高(超)纯材料,为认识材料性能的科学研究创造了有利条件,也促进了材料科学的发展。当材料的纯度提高后,就能进一步明确杂质对材料性能的作用,深化合金化添加剂对金属材料机械行为的作用,从而提供了合金化发展的科学依据,使科学工作者根据工作环境要求设计材料。

能带工程是试图预先设计改变能带结构来改进激光器、探测器和电子器件的性能。人们通过组分、掺杂和薄膜层厚的控制,实现所需能带带隙宽度,优化所制造的电子材料及器件设计。

在区域熔炼技术中,由于溶液(熔体)在凝固过程中,溶质在固液中分配不同,熔区从锭料一端移向另一端,熔体中分配系数 $k < 1$ 的溶质(杂质)向锭料尾部富集, $k > 1$ 的溶质(杂质)富集于锭料头部。若熔区从锭料头端移到锭料尾部之后,又从锭尾移向锭头。这时,原富集于锭尾方向的 $k < 1$ 的杂质又随熔区向锭头方向移动。欲使有意掺进的杂质在锭料中均匀分布,可使熔区在锭料正、反两个方向往返,通过锭料就可使掺入杂质均匀分布在锭料中,此过程称为区域致匀过程。利用此过程可以有效地克服分凝效应,使杂质从锭料的一端到另一端均匀地分布。在制造半导体器件时,可利用熔区状况受到控制的多种区域熔炼技术,有效地制备像 p-n 结那样的杂质不连续层(见硅;锗和锗化合物)区域熔炼技术除控制杂质分布外,还能用来生长块状和薄膜晶体和进行液体中杂质扩散速率的测量,富集高纯材料中的杂质用于化学分析(如多晶硅中硼、磷的分析^[1]),以及测定相图等基础研究。

1. 原理

1.1. 分凝现象

杂质分布均匀的材料经熔化后再缓慢凝固,材料中各部分的杂质浓度分布不再相同,这就是分凝现象。利用分凝现象可以把杂质浓度高的部分去除,达到提纯的目的。

1.1.1. 基础概念

分凝现象是二元系(或多元系)相平衡特性所产生的效果。一个二元系在冷凝过程中处在固液两相平衡状态时,固液两相中组元的成分是不相同的,如图 1 所示。图中液相内物质 B 的原子百分数为 x_L ,固相中物质 B 的原子百分数为 x_s 。凝结的各部分固相中物质 B 的原子百分数分别为 x_{s1} 、 x_{s2} 、 x_{s3} 。

1.1.2. 分配系数

分配系数也称分布系数,亦有称分凝系数者。

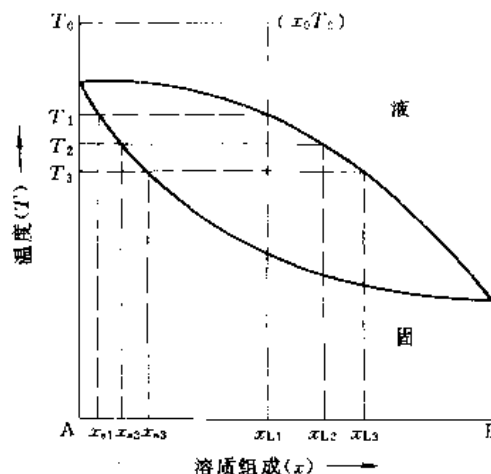


图 1 一个二元系的凝固过程在相图上的表示示意

(1) 平衡分配系数 k_0 。指平衡状态下,固液两相中的溶质浓度比:(溶质浓度, ppm 高纯金属和半导体材料常采用原子/cm³)。

$$k_0 = \frac{C_s (\text{溶质在固相中的浓度})}{C_L (\text{溶质在液相中的浓度})} \quad (1)$$

上式实际上表示:在固相和液相中,由于溶质和溶剂的混合熵和相互作用而引起的化学势增量之比。溶质 B 在固相和液相中的化学势为

$$\mu_s^B = \mu_s^0 + RT \ln a_s$$

$$\mu_L^B = \mu_L^0 + RT \ln a_L$$

式中 μ^0 ——常数,称标准化学势, J/mol;

R ——气体常数, J/(mol · K);

a_s 、 a_L 分别是溶质 B 在固相和液相中的活度。

固液两相平衡时 $\mu_s^B = \mu_L^B$, 由此可得:

$$\frac{a_s}{a_L} = \text{常数} = k_0$$

大多数区域精炼的物质杂质含量较低,故可把熔区看成极稀溶液,其活度系数为 1,即活度等于浓度,得

$$k_0 = \frac{a_s}{a_L} \approx \frac{C_s}{C_L} = \text{常数} \quad (2)$$

除极稀溶液外,平衡分配系数通常是溶质浓度的函数。

如果加入溶质使溶液的熔点降低(图 2a 所示)那么 $k_0 < 1$ 。相反,若使熔点升高则 $k_0 > 1$ (图 2b)。

(2) 界面分配(分布)系数 k^* 是指在界面凝固速度 f 不可忽略的非平衡凝固过程中,在实际界面上固相中的溶质浓度与液相中的溶质浓度之比:

$$k^* = \frac{C_s (\text{界面处溶质在固相中的溶度})}{C_L (\text{界面处溶质在液相中的溶度})} \quad (3)$$

(3) 有效分配(分布)系数 k (或 k_{eff}) 是指在稳

定状态下,即凝固界面具有固定的凝固速率时,固相中的溶质浓度与液相中边界层之处的平均溶质浓度之比:

$$k = \frac{C_s \text{ (界面处固相中溶质浓度)}}{C_L \text{ (液相区溶质平均浓度)}} \\ k = k^* F$$

式中 F ——生长速率、混合程度(或搅拌程度)、液相中溶质的扩散和溶质浓度等参数的函数。

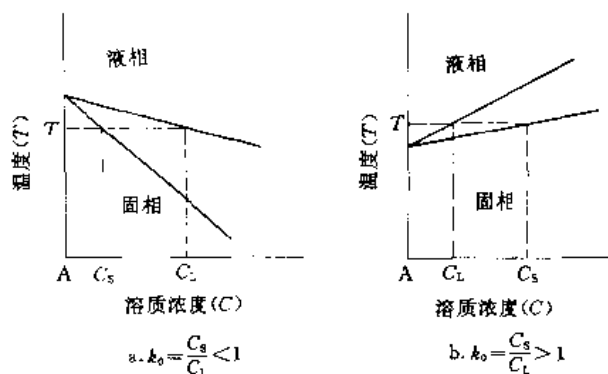


图 2 示意的溶质-溶剂相图

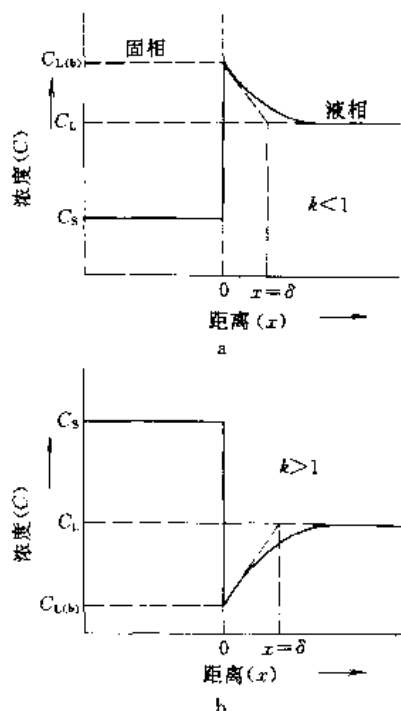


图 3 固液界面上的浓度分布和扩散边界层 δ 示意

a. $k < 1$; b. $k > 1$

Burton, Prim, Slichter^[3] (常称 B-P-S) 根据固相溶质-液相反应的总速率主要取决于受扩散支配的输运过

程, 得到:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-f\delta/D}} \quad (4)$$

式中 D ——溶质的扩散系数, m^2/s ;

δ ——固液界面附近溶质富集(或消耗)边界层厚度, mm (如图 3 所示);

f ——凝固速度, mm/min 。

严格讲式(4)中 k_0 应当用界面分配系数 k^* 。将不同的 k^* 值和 $f\delta/D$ 值代入式(4), 并作图, 如图 4 所示。由图可知, 当 $f\delta/D \geq 1$ 时, 或者说 $f \geq \frac{D}{\delta}$ 时, k 的变化速率急剧增加, 直至趋于 1。因此, 欲达到区域精炼的目的, 取 $f \leq \frac{D}{\delta}$ 为宜, 以使 k 趋近于 $k^*(k_0)$, 从而达到最佳提纯效果。由图还可知 $k_0 < 1$ 的杂质, 随熔区移动速度的改变, k 值在 $k_0 < k < 1$ 间变化; 而 $k_0 > 1$ 的杂质, 其 k 值在 $k_0 > k > 1$ 间变化。杂质扩散边界层 δ 值大, 则 k 也大, 不利于区域提纯。因此, 区域过程中, 常采用搅拌等措施以减小杂质扩散边界层 δ 厚度, 使 k 趋近于 k_0 。

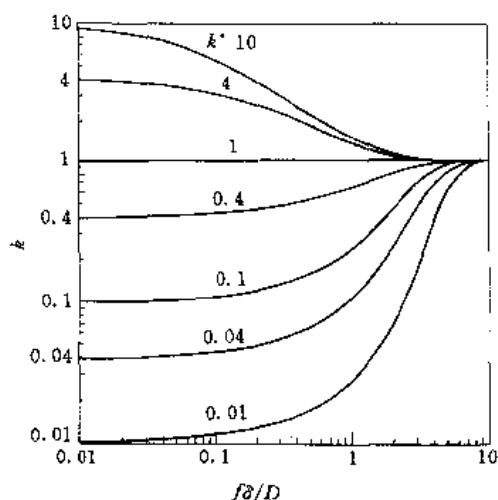


图 4 k 与 k^* 及 $f\delta/D$ 的关系

1.2 正常凝固过程中的溶质分布

把一锭料全部熔融后, 由一端开始沿锭长方向单向逐渐凝固的过程, 称为正常凝固。图 5 为正常凝固示意图。在凝固 g 部分后, 再凝固 dg , 如式(5)。

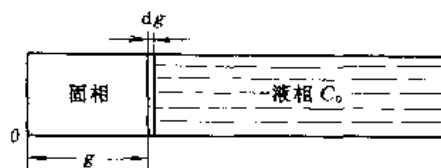


图 5 正常凝固示意图

$$\frac{-dQ}{dg} = C_s = kC_0 = \frac{Q}{1-g} \quad (5)$$

式中 C_0 —— 初始浓度, ppm;
 C_s —— 固相的溶质浓度, ppm;
 g —— 凝固的百分数;
 Q —— 液相中剩余溶质数。

溶质在固相中的浓度分布为

$$C_s = kC_0(1-g)^{k-1} \quad (6)$$

或

$$\ln\left(\frac{C_s}{C_0}\right) = \ln k + (k-1)\ln(1-g) \quad (7)$$

这关系式适用于: (1) 充分混合系统, 即 C_0 是均匀的; (2) 部分混合的稳定系统, 这时生长速率和杂质扩散边界层厚度 δ 是常数。由式 (7) 可以计算一些典型 k 值的正常凝固杂质浓度分布曲线 (如图 6 所示)。对于不挥发的溶质-溶剂系统, 如果生长速度 f 和 (或) 溶质扩散边界层厚度 δ 随凝固部分 g 而变化, 此时 k 不是常数。 k 的变化可根据溶质守恒条件来计算。对含有挥发性溶质的系统, 除了考虑固相和液相之间的溶质交换外, 还应考虑汽相和液相之间的交换反应。

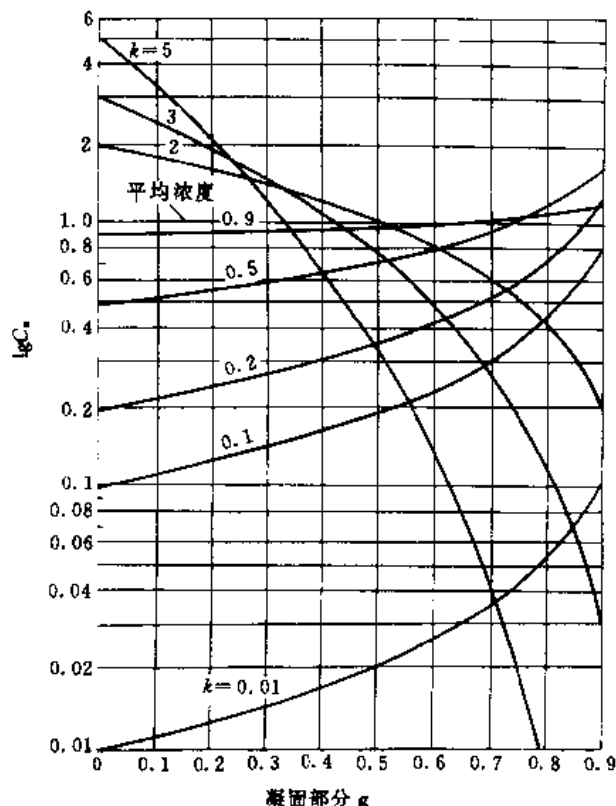


图 6 对不同分配系数 k , 正常凝固的浓度分布曲线

1.3. 区域精炼过程中的溶质分布

1.3.1. 熔区单次通过的溶质分布

计算锭料中溶质从一端到另一端的分布时, 假设: (1) 有效分配系数是常数; (2) 熔区长度 l 是常数; (3) 在整个锭料中溶质的初始浓度 C_0 是均匀的; (4) 在所考虑条件下, 液相和固相的密度相同; (5) 溶质在固相中的扩散可以忽略。图 7 是一非连续区域精炼过程示意图。随熔区推进, 有体积增量 dx 的原料发生凝固, 在任一 x 处固相中的溶质浓度微分方程为:

$$\frac{dC_{1(x)}}{C_0 - C_{1(x)}} = \frac{k}{l} dx \quad (8)$$

边界条件 $x=0$, $C_1 = kC_0$

一次熔区通过后溶质分布为

$$\frac{C_{1(x)}}{C_0} = \left[1 - (1-k)\exp\left(-\frac{k}{l}x\right) \right] \quad (9)$$

图 8 是熔区一次通过后溶质 ($k < 1$) 分布示意图。图 9 表示对于某些典型 k 值由式 (8) 计算得到的溶质分布曲线, 总锭长为 $L=10l$ 。图 10 将 $k=0.1$ 时典型的正常凝固溶质分布曲线和典型的单次通过熔区的溶质分布曲线画在一起。由图 10 可以看出, 熔区一次通过达到的提纯度, 比使用一次正常凝固得到的还要差。只有熔区在锭料上多次单方向通过, 才体现出区域精炼的能力。

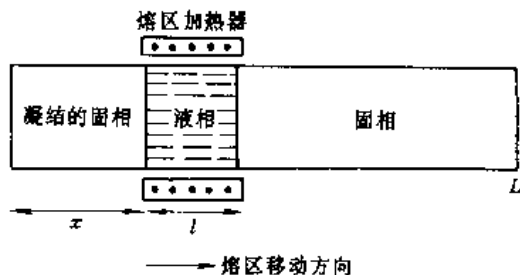


图 7 区域精炼过程示意图

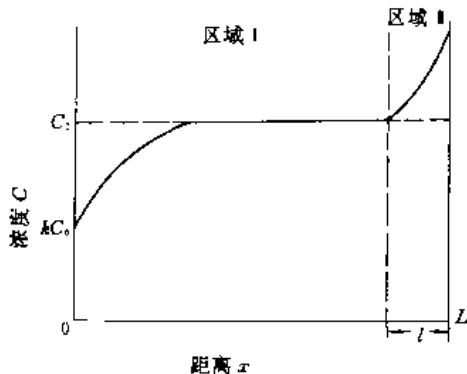


图 8 单次区域熔化的溶质分布示意图

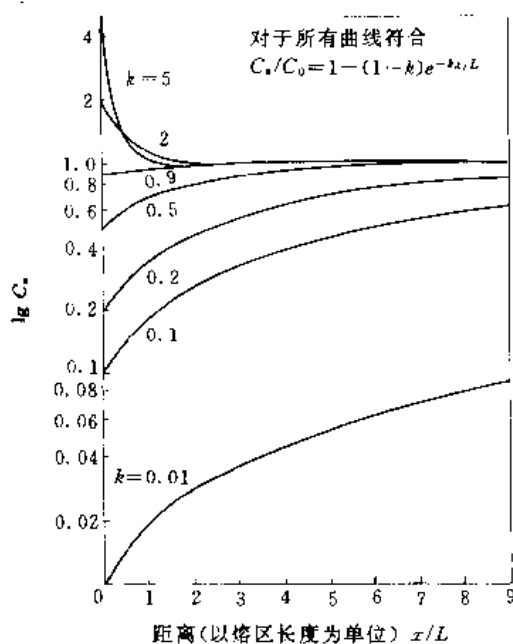


图9 计算的单次区域熔化溶质分布曲线

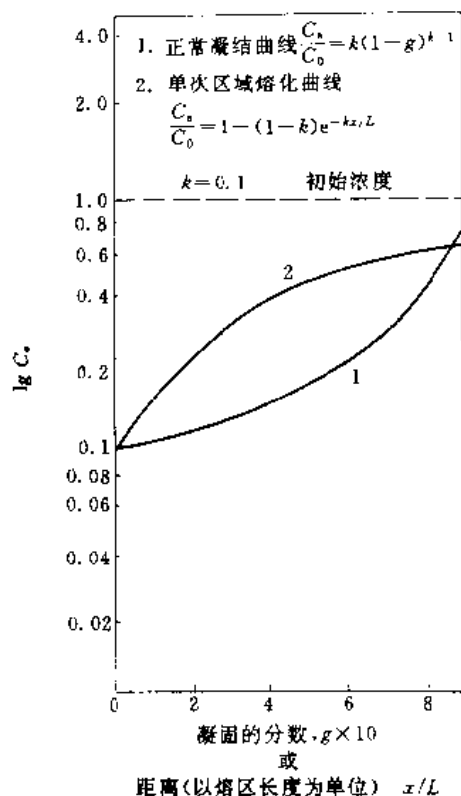


图10 典型的正常凝固曲线和单次区熔曲线的比较

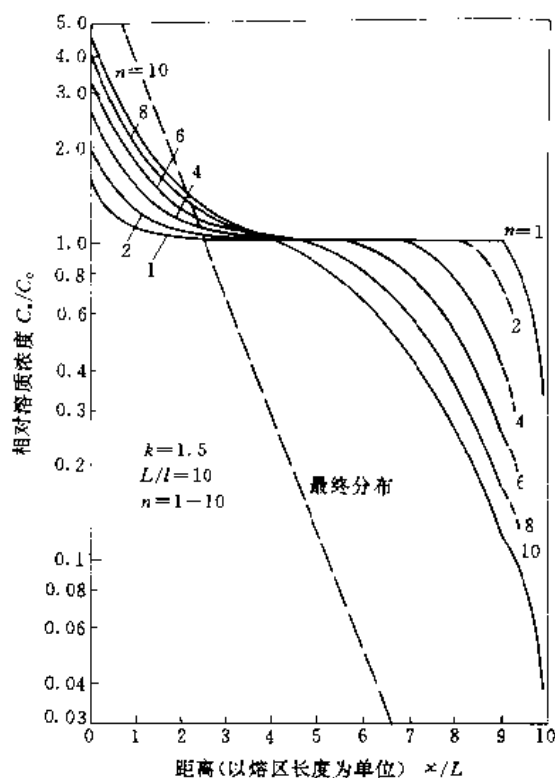
1.3.2. 熔区多次通过的溶质分布

熔区逐次通过时, 由于熔区每次通过都往前累积溶质 ($k < 1$ 时), 在其后留下更纯的固相, 即降低了溶质在物料起始部分的浓度。经 i 次区熔后, 在距锭始端 x 处凝固时, 固相中溶质浓度的一般公式

$$C_{i(x)} = \frac{k}{l} \left[\int_0^{x-1} C_{i-1(x)} dx - \int_0^x C_{i(x)} dx \right] \quad (10)$$

式中 $C_{i-1(x)}$ ——经 $i-1$ 次区熔后溶质在固相中的浓度。

对熔区多次通过的数学方法处理途径, 都是基于解微分或积分方程。这种方法旨在建立移动熔区中溶质浓度的变化与流出和流进熔区的通量之间的关系, 然后获得特殊条件下的解。一种由 Hemming 作出的计算方法^[1], 专门用来计算具有初始溶质分布锭料的区域精炼曲线。图 11 表示一组计算的熔区多次通过的溶质分布曲线。

图11 $k=1.5$, $L/l=10$, $n=1 \sim 10$ 时, 计算的熔区多次通过分布曲线

1.3.3. 区域精炼中的杂质“倒流”现象

熔区对溶质有混合均匀的作用, 如图 12 所示。熔区愈长, 杂质开始“倒流”的位置愈早。随着区熔次数的增加, 杂质分布曲线斜率增加, “倒流”也愈严重。故从第二次区熔开始, 就出现了二个相矛盾的过程: 对于 $k_0 < 1$ 的杂质, 分凝效应引起杂质向尾部富集; 而熔区对杂质的混均作用引起杂质“倒流”。当两个作用相等时, 杂质的分布达到极限分布, 继续区熔提纯已改变不了杂质的分布。

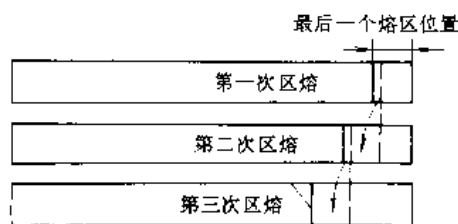


图 12 熔区对杂质的混合作用及杂质“倒流”示意图

1.3.4 溶质的极限分布

指到第 n 次区熔时已不能再改变上一次区熔后的溶质分布,即

$$C_{n(x)} = C_{n+1(x)}$$

代入式(9)

$$C_{n(x)} = \frac{k}{L} \int_x^{x+1} C_{n(x)} dx$$

积分得

$$C_{n(x)} = Ae^{Bx}$$

边界条件

$$\frac{1}{L} \int_0^L C_{n(x)} dx = C_0$$

$$\lg C_{n(x)} = \frac{B}{2.303} x + \lg A \quad (11)$$

$$k = \frac{B \cdot l}{e^{BL} - 1} \quad (12)$$

A, B 为积分常数,即

$$A = \frac{C_0 BL}{e^{BL} - 1} \quad (13)$$

式中 C_0 ——每单位体积的平均溶质浓度, cm^{-3} ;

L ——锭料的总长度, mm ;

l ——熔区长, mm 。

对于发生正常凝固的最后熔区长度,式(12)不适用。它不能说明溶质聚积的增强以及在最后一个熔区长度前缘的溶质“倒流”现象。文献[5~10]介绍了不同边界条件下的极限分布的更精确的表达式。

2. 主要影响因素

熔区移动速度、熔区长度和间隔、熔区的搅拌及熔区通过锭料的次数、样品几何形状与方向都是可控制的。可通过选择优化这些可变参数达到最佳提纯和高的纯化速率的目的。

2.1 熔区长度

熔区长度 l 的大小影响极限分布和提纯效果。通常

希望用熔区长度的 m 倍来表示锭料的总长度 L , ($m = L/l$)。在区域精炼中使用大的 m (对于 $k < 1$, 通常取 10), 或窄熔区多次或多个熔区一次通过锭料来达到最佳提纯。

2.2 熔区移动速度

在式(4)中溶质的有效分配系数 k 是熔区移动速度 (凝固速度, f) 的函数, 而且固液界面液相区中溶质扩散边界层厚度 δ 也是熔区移动速度的函数。界面稳定性一开始就与熔区移动速度、溶质浓度和固液界面的温度梯度有内在联系。为了在尽可能短的时间里达到最大的提纯效果, 在 k 值一定时, 必须建立尽可能低的 n/f 比值, 这里 n 是熔区通过的次数。在有搅拌情况下取 $f\delta/D \leq 1$ 。若区熔开始时用 $f\delta/D \approx 1$ 移动熔区, 在以后的区熔过程中逐渐增加 f , 使 $|1-k|$ 增加, 这样的操作可获得最佳提纯及高的提纯速率。

2.3 固液界面上的温度梯度

固液界面上的温度梯度, 是决定界面开始出现不稳定的重要参数。温度梯度的大小将影响熔区长度和熔区内的混合程度。控制界面温度梯度, 防止组分过冷, 出现枝状晶。

2.4 液相中的混合度

有效分配系数是液相中混合度的函数。因为固液界面附近的溶质扩散边界层厚度取决于熔体流动的条件, 扩散系数和液体的运动粘滞性。搅拌(扰动)熔体改变其混合度。混合度将影响达到最大提纯的熔区移动速度。混合度大时, 可使用较高的熔区移动速度。

2.5 区域精炼中的物质输运

区域精炼过程中, 溶质的输运也伴随着物质的输运。其驱动力是由固相和液相之间密度差提供(忽略表面张力及其他力的作用)。如果液相密度比固相高, 即熔化时体积收缩, 那么物质向熔区移动方向输运。若液相密度比固相低, 则物质向熔区移动的相反方向输运。这是设计区熔精炼装置时必须考虑的问题。

3. 区域精炼设备和技术

区域精炼设备必须包括: (1) 安放或盛装原料的手段; (2) 产生液相区的手段即加热器和/或冷却器; (3) 移动熔区的往返机构。此外, 还可配备搅拌液体的部件, 以及提供维持恒定的(或受控的)环境气氛和温度条件的手段(特别是在固液界面上)。在讨论设备的设计时, 将区域精炼分成在有容器和没有容器两大类。

3.1 有容器的区域精炼

在容器内进行区域精炼要选择合适的容器材料, 容

表 1 普通容器和坩埚材料的性能

材 料	最高工作温度 K	抗热冲击性	热 导 率 W/(m·K)	线膨胀系数 $\times 10^{-6}/K$	注
氧化铝	2170	中等	16.748	8	在 1600℃ 以上与金属元素反应
氮化铝	2270	中等		5.7	
氧化铍	2570	好	1.6×10^3	8.3	在 1600℃ 以上可能起反应
氮化硼	1970	很好	5.02	0.2~3	空气中 970K 以上氧化
氟化钙	1420	中等		24	
铍	2600	很好	148	6.8	
氧化镁	2870	中等	4.19~8.38	25	具有相当高的蒸气压
铂	1950	很好	73	9.11	高温下变成有塑性
派热克斯玻璃	770	好	1.13	3.2	高温下可透空气
石英玻璃	1530	很好	1.38~2.67	0.5~0.6	可透空气,在 1670K 以上连续使用 会失透,会被手上有有机物沾污
氮化硅	1770	中等		6.4	
玻璃态石墨	2070	好	4.19~8.37	2~3.5	空气中 900K 以上氧化
氧化钽	3070	中等	4.19	6	在 2290K 以上与碳和其他耐火材料反应
氧化锆	2670	好	1.97	4.5	

器横断面的形状要满足污染少,保证容器不因膨胀或物质输运产生应变而破裂。表 1 给出常用的容器材料和坩埚材料的性能。

3.2 无坩埚区域精炼

对于那些在熔点时具有非常强的溶解能力(或反应活性)的材料,没有满意的容器材料可用,只能采用悬浮区熔技术(FZM)。最初为制备高纯硅而发展的这一方法^[11],现在用这一技术可制备诸如难熔金属、合金和半导体化合物等各种材料^[12,13],但大量使用的还是制备硅材料^[14],表 2 列出为不同目的发展起来的各种悬浮区熔技术。包括加热方式、使用气氛及其特点。

悬浮区熔加热方式:(1)电子束加热——皮尔斯枪,环形枪。(2)感应加热——单匝式,多匝式。(3)光加热,激光加热,聚光加热。

悬浮区熔气氛:(1)氩气,(2)氩加氢气,(3)氢加氮气,(4)氢气,(5)真空。

熔区移动方式:(1)棒动式,(2)圈动式(热源移动)。

悬浮区熔特点:(1)熔料不接触容器,产品纯度高,(2)熔区靠表面张力托住,控制熔区形状和熔区的稳定性是悬浮区熔的关键。

在悬浮区熔方法中,熔区在两个垂直同轴的固态棒之间靠其表面张力支撑。若只有重力和表面张力影响熔区尺寸,熔体完全浸润固体且界面平坦,则最大熔区长度 L_{\max} 见式:

$$L_{\max} = K(\gamma/\rho g)^{1/2} \quad (14)$$

式中 γ ——表面张力, N/m;

ρ ——密度, kg/m³;

g ——重力, N;

K ——常数(2.5~3.5)^[14]。

在区熔硅单晶工艺中,同时作用于熔区的力至少有 10 种,其中稳定熔区的力主要是熔体的表面张力 F_1 和加热感应线圈提供的磁托浮力 F_2 。而造成熔区不稳定的主要是熔硅的重力 F_3 和旋转产生的离心力 F_4 。它们分别用下式表示^[15]

$$F_1 = \frac{2\alpha}{R} \quad F_2 = 2\pi R \frac{\mu I_1 I_2}{d} \quad (15)$$

$$F_3 = \rho L g \quad F_4 = \frac{mv^2}{R}$$

式中 α ——熔硅的表面张力系数;

R ——熔区半径, mm;

μ ——硅的磁导系数;

I_1 ——加热线圈的施感电流, A;

I_2 ——熔区的感生电流, A;

d ——加热线圈与熔区的耦合距离, mm;

ρ ——熔硅的密度, kg/m³;

L ——熔区长度, mm;

g ——重力加速度, m/s²;

m ——熔区的质量, kg;

v ——熔区的转速, min⁻¹。

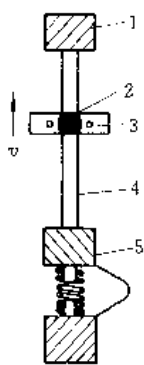
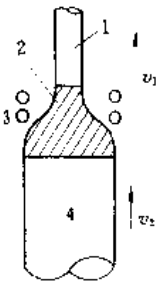
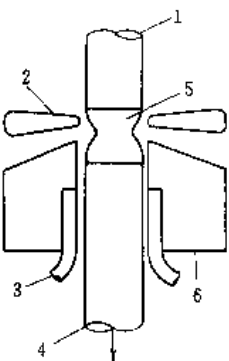
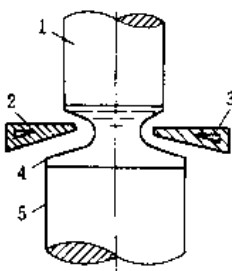
欲使熔区稳定地悬浮在硅棒上,必须满足

$$F_1 + F_2 > F_3 + F_4$$

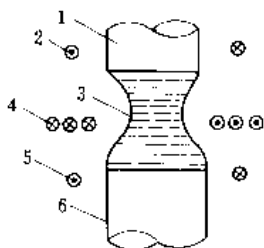
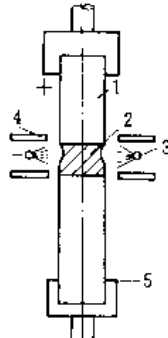
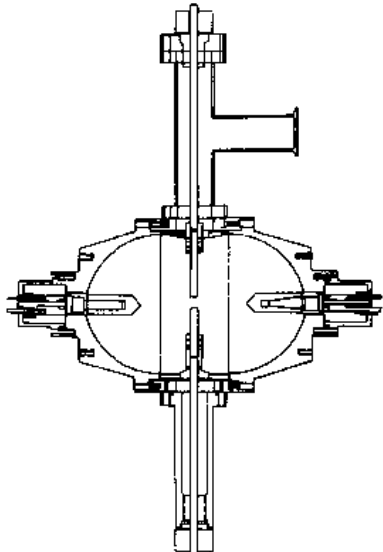
$$\text{即} \quad \frac{2\alpha}{R} + 2\pi R \frac{\mu I_1 I_2}{d} > \rho L g + \frac{mv^2}{R} \quad (16)$$

当晶体直径确定后, R 是常数。由式(16)可以看出,稳定

表 2 各种悬浮区熔技术

序号	名 称	示 意 图	说 明	用 途
1	电泳悬浮区熔	 <p>1—阳极;2—熔区;3—电子枪;4—坩;5—阴极</p>	电泳悬浮区熔特点:电流(直流或交流)通过试棒,对杂质(尤其是气体杂质)有一定去除作用,同时易对某些金属(如稀土金属)的熔区进行控制	铈、钇、钆、铽、铈、铈提纯成单晶(研制)
2	直拉悬浮区熔	 <p>1—籽晶;2—熔区;3—线圈;4—硅棒</p>	可制备细而长的多晶和单晶体拉速 $v_1 > v_2$	硅芯工业生产
3	磁场悬浮区熔	 <p>1—多晶;2—高频工作线圈;3—冷却水; 4—单晶;5—熔区;6—磁极</p>	熔区置于磁场中,熔体中的对流受到抑制,凝固界面平坦,使晶体中的磁缺陷和杂质分布得到改善	制备硅单晶(研制阶段)
4	氩气氛单匝高频感应加热悬浮区熔	 <p>1—原棒;2—单匝线圈;3 冷却水; 4—熔区;5—单晶</p>		硅单晶工业生产

续表

序号	名 称	示 意 图	说 明	用 途
5	氢气氩多匝高频感应加热悬浮区熔	 <p>1—原棒;2—上反线圈;3—熔区; 4—主线圈;5—下反线圈;6—单晶</p>		硅单晶工业生产
6	电子束真空悬浮区熔	 <p>1—原棒;2—熔区;3—钨丝; 4—聚束极;5—夹头</p>		小批量钨、钼、钽、铌、钒、钨的提纯或生产单晶,钛、锆、铪、铌、钽、钨提纯
7	辐射加热悬浮区熔		此法为在空间实验中在微重力下生长硅而提出,在密封双椭面镜炉中由辐射加热生长硅单晶 卤素灯功率 650W	

熔区必须减小 d, L, m 和 v , 增大 a, I_1 和 I_2 。由此设计出内径小的单匝盘形感应加热线圈, 称之为针眼技术, 如表 2 中序号 4 的示意图所示。目前用这种技术再配合压粗工艺, 已经生产出直径 100~125mm 的无旋涡区熔硅单

晶^[16,17]。

3.3. 加热与冷却

产生熔区要加热, 并使热源从相邻固体材料移去。一

般讲任何热源都可以使用。但最常用的方法是在容器周围放置电阻丝加热器。大气环境 1000℃ 左右用镍铬丝, 1300℃ 左右用康泰尔丝, 1700℃ 用铂铑合金丝, 惰性气氛或真空环境超过 2000℃ 的温度可用钨、钨或石墨加热器达到。感应加热和电子束加热也是区域精炼中常用的加热方式。此外还有激光、等离子等加热方式。

3.3.1. 感应加热

用高频大电流感应加热可产生高温, 悬浮区熔单晶砖用几兆高频感应线圈加热。频率越低, 电阻率越低, 穿透力越深, 文献 [18] 提供了一个获得最佳功率转换选择“最佳频率”(即最小频率)的方程式, 即

$$\delta_{\text{opt}} = \frac{6.25\rho \times 10^9}{8\pi^2 \mu r_0^2} \quad (17)$$

式中 δ_{opt} ——最佳频率, Hz;

ρ ——材料棒的电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$;

μ ——材料相对导磁率;

r_0 ——材料棒的半径, mm。

通常使用的频率范围为 450kHz 到 5MHz, 对大棒材, 使用中频 1kHz 到 100kHz。

感应加热不需要直接与样品接触。不是导体物质的样品, 可以将加热样品放在石墨基座与感应线圈之间。电磁感应加热基座经辐射传导和对流将热传递给样品。感应加热可在任何惰性、氧化或还原气氛中使用, 也可在真空环境中使用。使用感应加热可得到一些附加好处: (1) 在熔区中提供电磁搅拌, 搅拌程度取决于所用频率、线圈的实际配置和熔区的长度; (2) 电磁感应产生的磁浮力有利增加熔区的稳定性; (3) 可通过监测材料的导电率的变化, 实现熔区直径的自动控制。

3.3.2. 电子束加热

将电子枪阴极发射出的电子聚焦到材料棒上产生熔区。使用电子束悬浮区熔有熔化体积小, 热梯度界限明显, 加热效率高, 以及由于在真空系统中杂质蒸发, 可得到进一步提纯等优点。铪、钽、铌、钨、钼难熔金属的提纯及拉制单晶都是用这种加热方法^[19]。使用电子束加热不利之处是仅能在真空中使用, 限制了对于具有高蒸气压的材料或会分解的材料的应用。

3.3.3. 冷却

理想的熔区应具有: (1) 熔区长度 l 稳定, (2) 固液界面稳定; (3) 熔化体积小; (4) 热梯度界限分明。为实现具有这些特征的熔区, 在区熔装置的设计中除考虑热源的热特性外, 还应考虑体系中的热损耗, 以及为了在熔区边界上改变或固定所施加的温度梯度而安装的附加散热装置。

3.4. 搅拌

前面已提到过有效分配系数取决于界面扩散边界层的厚度 δ 。减小扩散边界层厚度的方法之一是搅拌熔体。搅拌还可改善热量传输状况及由于浓度差和温度差引起的密度差。提供搅拌的方法有: (1) 更有效的自然对流过程; (2) 强迫对流; (3) 机械搅拌 (包括振动和脉动); (4) 感应电流搅拌; (5) 磁和电磁搅拌。

3.5. 移动机构

保持原料不动而使产生熔区的加热器移动, 或保持加热器不动而使原料移动, 都可实现液相区沿原料长度方向的移动。有三个可供选择的方法实现大数目的熔区通过锭料次数 n 。(1) 单个区熔加热器通过 n 次; (2) n 个区熔加热器通过一次; (3) 用数目较少的等间距区熔加热器 ($H \ll n$) 短行程往复若干次, 每个行程的长度等于加热器的间距 d , mm。如果锭料长 L , mm, 那么, 区熔加热器的数目 H 与 d 之间服从下列关系

$$H = L/d \quad (18)$$

实现 n 次通过所需的往复行程数目

$$N = n/H \quad (19)$$

移动装置应满足机动性 (速度可变) 和运动的恒定性。若还用于生长单晶, 还要求运动的平稳性。

3.6. 真空区域精炼 (真空区熔提纯)

在氩、氢、氮气气氛下, 区熔均不考虑杂质的蒸发。但是, 在真空下区域精炼则必须考虑杂质的蒸发效应和被提纯物质 (金属等) 本身的蒸发损失。

3.6.1. 被提纯物质的蒸发损失

只有被提纯物质 (如金属) 的蒸气压很低, 使蒸发造成的损失控制在允许的限度范围内 (3~20%), 方可考虑对其进行真空区熔。表 3 给出一些金属在熔点时的蒸气压及真空区熔情况。

3.6.2. 杂质的蒸发效应

需要区熔精炼的物质 (如金属) 一般都已经过其他方法的提纯加工, 其杂质含量较低, 熔体可看成是含杂质的稀溶液。一般杂质蒸发常数可从有关手册中查到。

3.6.3. 真空区熔曲线的近似计算

在前面讲述区熔曲线计算数学模型里加上溶质 (杂质) 的蒸发量, 即可修定为真空区熔曲线。如果杂质的蒸发效应占主导作用, 且锭条足够长, 则真空区熔曲线的数学表达式可以大大化简。

(1) 一次真空区熔提纯后杂质的分布公式 图 13 为一次真空区熔模型示意图。当熔区移动 dx 后, 将有

表 3 一些金属在熔点时的蒸气压及真空区熔

熔点时 蒸气压	金 属	真空区熔情况
$\geq 13.33\text{Pa}$	Mg, Ca, Cr, Sr, Mn, Zn, Cd, As	如不采取措施, 蒸发损失太大, 不适合真空区熔
约 1.33Pa	Be, Ba, V, Re, Fe, Ru, Pd, Si, Se, Ir, Mo, W	可以用真空区熔, 但要考虑蒸发损失, 控制区熔速度 f 等
$1.33 \sim 0.133\text{Pa}$	Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Rh, Co, Ni, Pt, Ge, V	适合真空区熔
低熔点, 低蒸气压	Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi	适合真空区熔

$C_0 dx \cdot S$ 的杂质进入熔区, 同时进入固相的杂质质量为 $C_1(x) dx \cdot S$, 在熔区移动 dx 对应的时间 dt 内, 熔区将有 $EAC_1(x)dt$ 的杂质被蒸发, 故应有下列微分方程

$$VdC_1(x) = S[C_0 - C_1(x)]dx - AE C_1(x)dt \quad (20)$$

边界条件 $x=0, C_1(x) = C_0, C_1(x) = kC_0$

式中 V —— 熔区体积, cm^3 ;

E —— 蒸发常数;

A —— 熔区表面积, cm^2 ;

$C_1(x)$ —— 固相中杂质的浓度, 原子/ cm^3 ;

C_0 —— 原始杂质浓度, 原子/ cm^3 ;

S —— 熔区截面积, cm^2 ;

最后得

$$C_1(x) = \frac{kC_0}{k+\lambda} \left\{ 1 - [1 - (k+\lambda)] \exp\left(-\frac{k+\lambda}{l}x\right) \right\} \quad (21)$$

$$\lambda = \frac{EA}{fS} \quad (22)$$

式中 l —— 熔区长度, mm 。

f —— 熔区移动速度, mm/min 。

当 $E=0$, 即不考虑杂质蒸发时, 式 (21) 与式 (9) 完全一样。

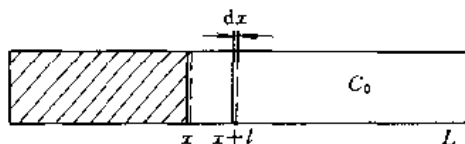


图 13 一次真空区熔模型示意图

(2) i 次真空区域精炼后杂质分布的近似表达式 当

熔区移动足够长的距离后, 可以近似地认为

$$e^{-\frac{(k+\lambda)}{l}x} \rightarrow 0$$

经 i 次真空区域精炼后杂质分布

$$C_i = \left[\frac{1}{1 + \frac{\lambda}{k}} \right]^i C_0 \quad (23)$$

此式未考虑杂质挥发后还会返可熔区, 故没有极限分布。

若区熔过程改变热场和锭料尺寸, 使 $\frac{EA}{kS} \approx 1$

$$C_i = \left[\frac{1}{1 + \frac{1}{f}} \right]^i C_0 \quad (24)$$

在实际操作中, C_0 为已知, C_i 为产品要求, 区域精炼时, 只考虑熔区移动速度 f 和真空精炼次数 i 两个工艺参数。

3.7. 与其他技术联合的区域熔技术

晶体生长技术都能分凝一些杂质, 生长出的晶体材料都比原始材料纯净。因此, 许多区域精炼新技术都与晶体生长技术和装置紧密联系着。

3.7.1. 水平区熔技术

表 4 中的图 a 为多熔区感应加热水平区熔装置, 用于锗、碲提纯及锗单晶生产。而图 b 和图 c 分别为两温区和三温区水平区熔装置, 用于区域提纯有易挥发组元化合物。用于制备单晶, 该技术也称水平布里奇曼 (Horizontal Bridgman) 法, 简称 HB 法, 已广泛用于制备砷化镓 (GaAs)、锑化铟 (InSb) 等半导体单晶材料。在拉制蓝宝石、亚硝酸钠及 FeAl_2O_4 单晶时, 需分别选用不同的坩埚 (舟) 材料, 以防沾污^[20]。

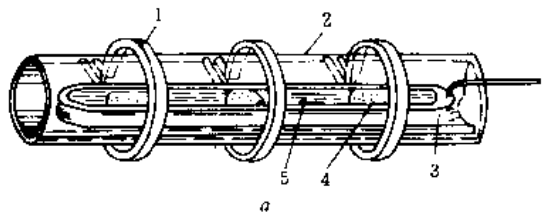
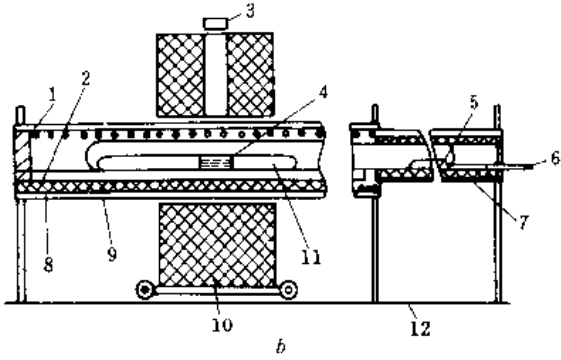
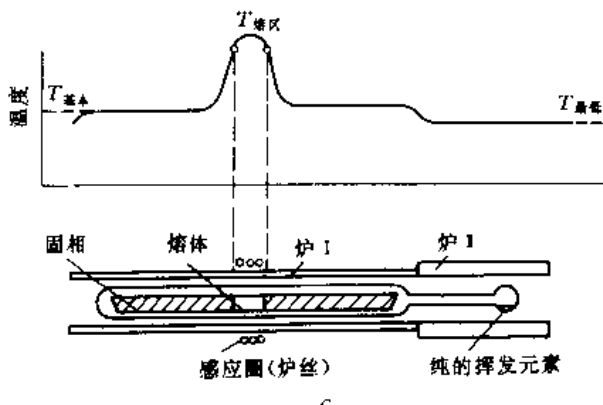
3.7.2. 液封区熔法

在制备具有高蒸气压组分、高熔点材料时, 为防止挥发组分的损失, 在熔体生长装置中使用惰性复盖剂复盖熔体, 此项技术一般称之为液封直拉法 (简称 LEC 法)。此方法已广泛用于生长 GaAs、GaSb 等 III-V 族化合物半导体单晶材料。另外, 在拉制 InP、GeP 单晶时为防止 P 组元的损失还在熔体上方充几千 kPa 的惰性气体, 此项技术称为高压液封直拉法 (简称 HPLEC 法)。

3.7.3. 薄合金区熔结晶法

此技术的特征是: (1) 通过液相合金 (包括溶液、极稀溶液、助熔剂、混合物等) 熔区的扩散而发生固相再结晶; (2) 熔区至少有一维尺寸可小到约 $25\mu\text{m}$; (3) 熔区形成性质不同的相, 对结晶相起输运媒质作用; (4) 结晶的驱动力由相的自由能提供。实际情况下, 主要驱动力由一个或两个变量的梯度提供, 而其他的则保持恒定。表 5 给出按主要驱动力分类的几种薄合金区熔结晶方法。

表4 水平区熔技术

名 称	示 意 图	用 途	规 模
多熔区感应加热水平区熔	 <p>1—感应加热线圈；2—石英管；3—舟；4—熔区；5—锭料</p>	锗提纯及生产单晶 碲提纯	工业批量生产
两温区水平区熔	 <p>1—石英棉；2—石英托管；3—锭（45℃）；4—熔区（1240℃）； 5—过量碲；6—热电偶；7—控制炉（610℃）；8—陶瓷块； 9—康脱尔丝；10—耐火砖；11—碲化镓锭；12—轨道</p>	碲化镓单晶制备	工业小批量生产
三温区水平区熔			

注：1. 水平区熔加热方法：感应加热；电阻加热；2. 区熔气氛：氢气；氮气；氩气；真空；3. 区熔方式：单熔区；多熔区；多温区；4. 水平区熔特点：（1）工艺设备简单；（2）多熔区连续提纯。

3.7.4. 微量区熔法

自 Hesse^[21]安装了第一台有三个熔区加热器的微量区域精炼器以来，一直有人从事微量区熔技术方面的工作。文献 [22, 23] 报道能加工几百 μg 到几 mg 有机物的区域精炼装置。

60 年代用微区区熔再结晶（后称薄膜区熔再结晶 ZMR）已获得 Ge、InSb 半导体薄膜材料^[24, 25]。1980 年

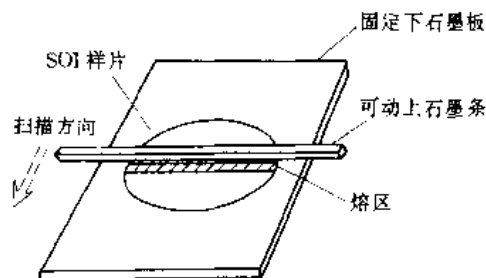
Maby^[26]等人采用炽热石墨条为红外辐射热源，将这一技术用于制备新一代集成电路的 SOI 材料（绝缘衬底上得到高完整性硅单晶薄膜，如图 14a 所示）。最近有报道^[27]采用高频感应单面加热的 ZMR 技术（图 14b 所示）制备出完美无缺陷的单晶硅薄膜。

3.7.5. 温度梯度区熔法

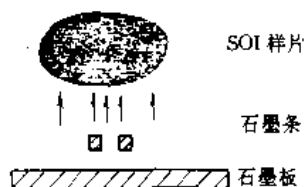
图 15 为温度梯度区熔法示意图。此方法中窄（薄）熔

表 5 按驱动力分类的薄合金区熔结晶法^[3]

驱动力	技术名称
温度梯度 (ΔT)	固-液-固过程
	温度梯度区域熔化法 (TGZM)
	或移动溶剂法
	液-液-固过程 汽-液-固过程
电化学势和 静电势 ($\Delta\bar{\mu}$ 和 $\Delta\phi$)	场助区熔法 (厚熔区)
	场致凝结
	珀尔帖效应辅助区熔法
	直流感应薄合金熔区结晶法 (注: 驱动力是由热电效应和离子迁移引起的)
压力梯度 (Δp)	压力梯度薄合金熔区结晶法
	固-液-固过程
	液-液-固过程
	汽-液-固过程
化学势梯度 ($\Delta\mu_c$)	亚稳相薄合金熔区结晶法
	汽-液-固过程
	液-液-固过程
	固-液-固过程



a. 上条下板结构 ZMR 系统



b. 条板同侧结构 ZMR 系统

图 14 薄膜区熔再结晶技术

区的移动是由贯穿熔区的温度梯度来完成的。使用较薄的熔区和小的温度梯度, 能避免溶解面上的不稳定性。温度梯度区熔法已被用于材料焊接、制备半导体 p-n 结、

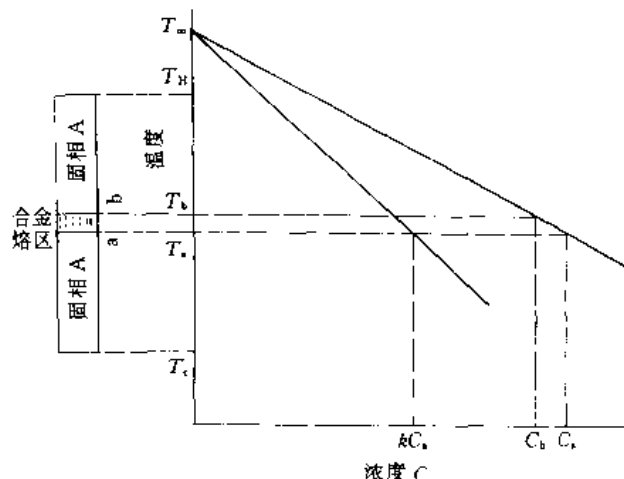


图 15 温度梯度区熔法示意图

生长单晶薄膜在半导体材料制备方法中是液相外延的方法之一。光纤通讯用 GaAlAs 异质结激光器二极管就是用此方法制备的。

参考文献

- [1] Pfann, W. G., *Trans. A. I. M. E.*, **194**, 861 (1952).
- [2] 余思明著, 《半导体硅材料学》, 171 页, 中南工业大学出版社, 长沙, 1992 年。
- [3] Burton, J. A., Prim, R. C., Slichter, W. P., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1987 (1953).
- [4] Load, N. W., *Trans. A. I. M. E.*, **197**, 1531 (1953).
- [5] Birman, J. L., *J. Appl. Phys.*, **26**, 1195 (1955).
- [6] Davies, L. W., *Phil. Mag.*, **3**, 159 (1958).
- [7] Davies, L. W., *Solid State Electron*, **7**, 501 (1964).
- [8] Helfand, E., Kornagay, R. L., *J. Appl. Phys.*, **37**, 2484 (1967).
- [9] Velicky, B., *Phys. State. Sol.*, **5**, 207 (1964).
- [10] Volchok, B. A., *Sov. Phys. Solid State*, **4**, 789 (1962).
- [11] US 3 060 123 (1962), Theuerer, H. C.
- [12] 孙同年, 《电子工业生产技术手册》, 卷 6, 220~284 页, 国际工业出版社, 北京, 1989 年。
- [13] 潘叶金, 《有色金属提取冶金手册》, 稀土金属卷, 252~259, 268~270, 274 页, 冶金工业出版社, 北京, 1993 年。
- [14] Foll, H., *J. Crystal Growth*, **40**, 90 (1977).
- [15] 张宝丰, 《电子工业生产技术手册·第 6 卷·半导体与集成电路卷》, 111 页, 国防工业出版社, 北京, 1989 年。
- [16] 同[2], 126 页。
- [17] 万群, 电子材料, (9), 14 (1993).
- [18] Buehler, E., *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 453 (1957).
- [19] 稀有金属手册编委会, 《稀有金属手册》, 上册, 781~784 页, 冶金工业出版社, 北京, 1992 年。
- [20] "Ullmann", 5th ed., vol. A8, p. 124. (1987).
- [21] Hesse, G., Schildknecht, H., *Angew. Chem.*, **68**, 641 (1956).

- [22] Ronald, A. F., *Analytic Chem.*, **31**, 964 (1959).
- [23] Schildknecht, H., Vetter, H., *Angew. Chem.*, **71**, 7231 (1959).
- [24] Teede, N. F., *Solid State Electron*, **10**, 1069 (1967).
- [25] Clawson, A. R., *Thin Solid Films*, **12**, 291 (1972).
- [26] Maby, E. W. et al., *IEEE Elec. Dev. Lett.*, EIDL-2, **241** (1981).
- [27] 张鹏飞、钱佩信、林惠旺、柳连杰, 半导体学报, **12**(11), 673 (1991)。

基本参考文献

1. 潘普林, B. R. 著, 刘如冰等译, 《晶体生长》, 78~117 页, 中国建筑工业出版社, 北京, 1981 年。
2. 陈燕生, 《稀有金属手册》, 上册, 701~735 页, 冶金出版社, 北京, 1992 年。
3. Herington, E. F. G., "Zone Melting of Organic Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.

qubiji

驱避剂 Repellents 见杀虫剂。

qutan, zhenke ji youguan yaowu

祛痰、镇咳及有关药物

Expectorants, Antitussives and Related Agents

陈季强 浙江医科大学 (2.)
 魏尔清 浙江医科大学 (1.)
 卞如濂 浙江医科大学 (1., 2.)

1.	祛痰药	218	1.3.4.	表面活性物质	222
1.1.	概述	218	1.3.4.1.	泰洛沙泊	222
1.2.	痰液分泌促进药	218	2.	镇咳及有关药物	222
1.2.1.	无机盐类	218	2.1.	概述	222
1.2.1.1.	氯化铵	218	2.2.	中枢性镇咳药	222
1.2.1.2.	醋酸铵	218	2.2.1.	阿片生物碱及衍生物	223
1.2.1.3.	碘化钾	218	2.2.1.1.	吗啡	223
1.2.2.	挥发油类	219	2.2.1.2.	可待因	223
1.2.2.1.	水合萜二醇	219	2.2.1.3.	乙基吗啡	223
1.2.2.2.	索布瑞醇	219	2.2.1.4.	二氢可待因	223
1.2.3.	酚化合物类	219	2.2.1.5.	乙酰可待因	224
1.2.3.1.	愈创甘油醚	219	2.2.1.6.	氢可酮	224
1.2.3.2.	愈创木酚磺酸钾	219	2.2.1.7.	氢吗啡酮	224
1.2.4.	其他	219	2.2.1.8.	福尔可定	224
1.2.4.1.	伞花烃	219	2.2.2.	吗啡烷类	225
1.2.4.2.	樟脑素	220	2.2.2.1.	右啡烷	225
1.2.4.3.	酒石酸锑钾	220	2.2.2.2.	右美沙芬	225
1.2.4.4.	碘氯丙醇	220	2.2.2.3.	二甲吗喃	225
1.3.	粘痰溶解药	220	2.2.2.4.	布托啡诺	225
1.3.1.	半胱氨酸衍生物	220	2.2.2.5.	羟蒂巴酚	225
1.3.1.1.	乙酰半胱氨酸	220	2.2.3.	芳香碱基胺类	226
1.3.1.2.	美司坦	220	2.2.3.1.	美沙酮	226
1.3.1.3.	羧甲司坦	220	2.2.3.2.	氨苯乙酮	226
1.3.1.4.	美司钠	221	2.2.3.3.	苯海拉明	226
1.3.2.	苄胺类	221	2.2.3.4.	氯苯达诺	226
1.3.2.1.	溴己新	221	2.2.3.5.	氯丁替诺	227
1.3.2.2.	氢溴索	221	2.2.3.6.	异丙苯戊腈	227
1.3.3.	酶类	222	2.2.3.7.	左旋丙氧酚	227
1.3.3.1.	去氧核糖核酸酶	222	2.2.4.	碱式酯类	227
1.3.3.2.	糜蛋白酶	222	2.2.4.1.	卡拉美芬	227
1.3.3.3.	菠萝蛋白酶	222	2.2.4.2.	喷托维林	228
1.3.3.4.	胰蛋白酶	222	2.2.4.3.	奥昔拉定	228
1.3.3.5.	链激酶	222	2.2.4.4.	布他米酯	228

2.2.4.5. 地美索酯.....	229	2.2.8.5. 奥索马嗪.....	234
2.2.4.6. 匹呱氮酯.....	229	2.2.8.6. 二氧丙嗪.....	234
2.2.4.7. 布替他酯.....	229	2.2.8.7. 四甲阿卜啡.....	234
2.2.4.8. 普罗吗酯.....	230	2.3. 末梢性镇咳药.....	234
2.2.4.9. 非呋酯.....	230	2.3.1. 局部麻醉性镇咳药.....	234
2.2.5. 碱式醚类.....	230	2.3.1.1. 苯佐那酸.....	234
2.2.5.1. 比苯溴胺.....	230	2.3.1.2. 苯丙哌林.....	235
2.2.5.2. 氯哌斯汀.....	230	2.3.1.3. 普诺地嗪.....	235
2.2.5.3. 吗氯酮.....	230	2.3.1.4. 奥索拉明.....	235
2.2.5.4. 呱美立特.....	231	2.3.2. 支气管解痉性镇咳药.....	235
2.2.6. 呱嗪衍生物.....	231	2.3.2.1. 那可丁.....	235
2.2.6.1. 依普拉酮.....	231	2.3.2.2. 氯化可替宁.....	236
2.2.6.2. 齐培万醇.....	231	2.3.3. 粘膜保护性镇咳药.....	236
2.2.6.3. 羟苯呱嗪.....	231	2.3.3.1. 甘草流浸膏.....	236
2.2.7. 呱啉衍生物.....	232	2.4. 其他有止咳作用的植物药有效成分.....	236
2.2.7.1. 二苯帕诺.....	232	2.4.1. 苄基丙酮.....	236
2.2.7.2. 吡考呱林.....	232	2.4.2. 木犀草素.....	236
2.2.7.3. 替培啉.....	232	2.4.3. 杜鹃酮.....	237
2.2.7.4. 地海呱酮.....	232	2.4.4. 矮地茶.....	237
2.2.8. 其他化合物.....	233	2.4.5. 松醇.....	237
2.2.8.1. 地布酸钠.....	233	2.4.6. 杜鹃素.....	237
2.2.8.2. 地布酸乙酯.....	233	参考文献.....	237
2.2.8.3. 阿洛拉胺.....	233	基本参考文献.....	238
2.2.8.4. 福米诺苯.....	233		

1. 祛痰药

1.1. 概述

痰液是呼吸道炎症时的病理产物,由呼吸道粘膜下分泌腺及粘膜上皮的杯状细胞分泌的浆液和粘液、呼吸道内的脓液、脱落及渗出的细胞成分组成。痰液在呼吸道的滞留可以造成刺激引起咳嗽,还能阻塞呼吸道引起呼吸困难和缺氧。在一些病人由于痰液粘稠度增高,造成排除困难,严重者可因痰栓形成而致气道阻塞,甚至窒息。

痰液的排除靠气道粘膜上皮向咽喉部推进的纤毛运动,并借助咳嗽反射排除痰液。增加痰液中水分含量,或降低痰液粘度,可以使痰液变稀,易于咳出。

祛痰药主要分为两大类:

(1) 痰液分泌促进药,增加痰液中水分含量,稀释痰液;

(2) 粘痰溶解药,降低痰液粘稠度,使痰液容易排出。

1.2. 痰液分泌促进药

1.2.1. 无机盐类

口服本类药物可刺激胃粘膜,引起轻度恶心,通过迷走神经反射促进呼吸道浆液分泌;还有少量药物分泌至呼吸道内,提高管腔内渗透压,保留水分稀释痰液,用于急性呼吸道炎症,咳痰困难者。

1.2.1.1. 氯化铵 氯化铵 (ammonium chloride) [12125-02-9], NH_4Cl , 分子量 53.49。无色或白色结晶或粉末,无臭、味咸,易溶于水、甘油,略溶于乙醇。吸收后可使体液偏酸性,并能酸化尿液。大剂量可引起恶心、呕吐、口渴、高氯性酸中毒。溃疡病、肝肾功能不良时慎用。

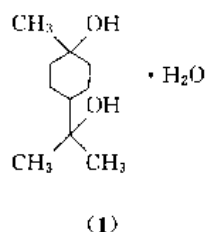
1.2.1.2. 醋酸铵 醋酸铵 (ammonium acetate) [631-6-8], $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$, 分子量 77.08。无色透明结晶,有酸臭味,味咸,极易溶于水和乙醇,微溶于丙醇。15%溶液作祛痰药。

1.2.1.3. 碘化钾 碘化钾 (potassium iodide) [7681-11-0], KI , 分子量 166.02。无色透明结晶或白色

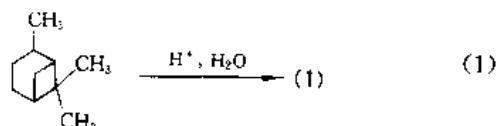
半透明的六角形结晶,或白色颗粒状粉末,无臭,味微苦咸,易溶于水,可溶于乙醇、丙酮、甲醇和甘油。口服吸收快,排泄也快。有不良气味,碘过敏者忌用。

1.2.2. 挥发油类

1.2.2.1. 水合萜二醇 水合萜二醇 (terpin hydrate, terpinol) [2541-01-6] (1), $C_{10}H_{20}O_2$, 分子量 172.27。对-萜烷-1,8-二醇水合物 (*p*-menthane-1,8-diol monohydrate)。无色闪光棱柱结晶或白色粉末,有微芳香臭味,味微苦,熔点 $104\sim 105^\circ\text{C}$ 。微溶于水,溶于乙醇。

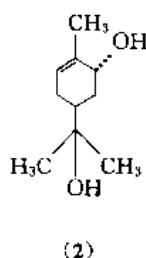


本品可从松脂中以蒸馏法提取;也可以酸催化水合反应法从 α -蒎烯转化而得。其化学反应如式 (1) 所示。



本品对呼吸道粘膜有温和的刺激作用,口服后可增加支气管分泌,用于慢性支气管炎。空腹服用可引起上腹部疼痛。

1.2.2.2. 索布瑞醇 索布瑞醇 (水合蒎脑, sobrerol, pinol hydrate) [498-71-5] (2), $C_{10}H_{18}O_2$, 分子量 170.25。5-羟基- $\alpha,\alpha,4$ -三甲基-3-环己烯-1-甲醇 (5-hydroxy- $\alpha,\alpha,4$ -trimethyl-3-cyclohexene-1-methanol)。结晶品,熔点 $130\sim 131.5^\circ\text{C}$,溶于水。

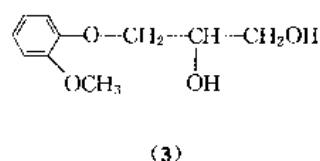


本品是松节油的氧化产物,在水和日光的存在下,由 α -蒎烯自氧化而生成,天然生成的本品是反式型。本品促进纤毛运动和痰液排出。

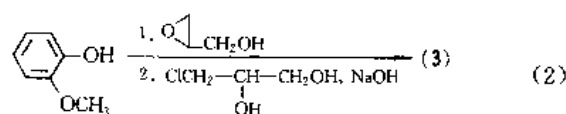
1.2.3. 酚化合物类

1.2.3.1. 愈创甘油醚 愈创甘油醚 (愈创木酚甘

油醚, guaifenesin, glyceryl guaiacolate) [93-14-1] (3), $C_{10}H_{14}O_4$, 分子量 198.21。3-(2-甲氧基苯氧基)-1,2-丙二醇 [3-(2-methoxyphenoxy)-1,2-propanediol]。白色结晶粉末,有芳香味,味苦,熔点 $78.5\sim 79^\circ\text{C}$ 。溶于水、乙醇和氯仿,微溶于乙醚,缓慢溶于甘油。

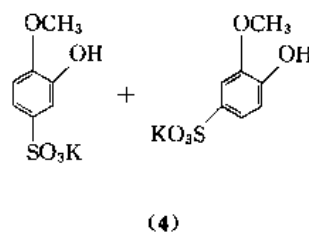


本品在氢氧化钠存在下,由愈创醇 (guaiacol) 与环氧乙烷甲醇或 3-氯-1,2-丙二醇化合而成^[1]。其化学反应如式 (2) 所示。



本品口服后反射性增加支气管粘液分泌,降低痰的粘稠度,还有防腐作用,减少痰的臭味。适用于支气管炎、化脓性支气管及肺部炎症^[2]。

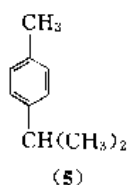
1.2.3.2. 愈创木酚磺酸钾 愈创木酚磺酸钾 (sulfoguaicol, potassium guaiacolsulfonate) [1321-14-8] (4), $C_7H_7KO_2S$, 分子量 242.29。3-(或4)-羟基-4-(或5)-甲氧基苯磺酸钾盐 [potassium 3(or 4)-hydroxyl-4(or 5)-methoxy benzensulphonate]。白色结晶或结晶性粉末,是 4-和 5-愈创木酚磺酸钾的混合物。微有芳香臭味,味微苦,可溶于水,不溶于乙醇、乙醚。暴露在光和空气中,逐渐变成粉红色,应密闭遮光保存。



作用与愈创甘油醚相似,用于慢性支气管炎。

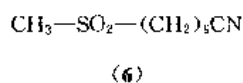
1.2.4. 其他

1.2.4.1. 伞花烃 伞花烃 (对伞花烃,百里香素, dolicymene, *p*-cymene) [99-87-6] (5), $C_{10}H_{14}$, 分子量 134.21。对异丙基甲苯 (*p*-isopropyltoluene)。无色透明油状物,有特异香味,不溶于水,易溶于乙醇、乙醚、丙酮及液状石蜡,沸点 $176\sim 177^\circ\text{C}$ 。本品是杜鹃花科植物宽叶杜鹃 (*Ledum palustre* L. var. *dilatatum*) 中祛痰、消炎的有效成分。



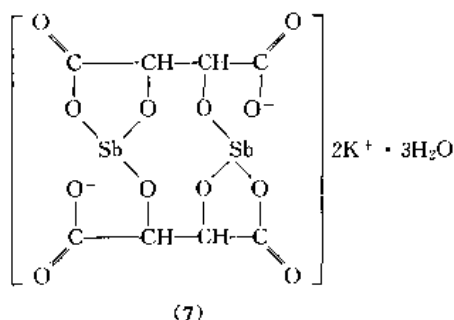
本品为恶心祛痰药，并有促进纤毛运动的作用。

1.2.4.2. 蕈菜素 焯菜素 (rorifone) [53078-90-3] (6), $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$, 分子量 231.29。10-甲基磺酰基癸腈 (10-methylsulfonyldecanenitrile)。白色或类白色结晶性粉末，无臭或几乎无臭，味微苦。几乎不溶于水，微溶于乙醚，溶于甲醇或无水乙醇，易溶于乙酸乙酯或氯仿。熔点 $44\sim 47^\circ\text{C}$ ，沸点 $188\sim 192^\circ\text{C}$ 。本品是从十字花科植物焯菜 [*Rorippa montana* (Wall.) Small] 中提取的有效成分。



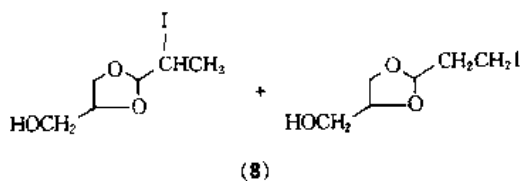
本品有明显的祛痰作用，并对多种细菌有抑制作用。

1.2.4.3. 酒石酸锑钾 酒石酸锑钾 (antimony potassium tartrate) [28300-74-5] (7), $\text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分子量 667.86。无色透明或白色粒状粉末，无臭，味甜，易吸湿，可溶于水、甘油，易溶于沸水，不溶于乙醇。



口服本品，小剂量有祛痰作用，大剂量可引起呕吐。本品仅用于复方祛痰镇咳制剂。

1.2.4.4. 碘氧丙醇 碘氧丙醇 (iodinated glycerol) [5634-39-9] (8), $\text{C}_4\text{H}_9\text{IO}_3$, 分子量 258.07。碘代亚丙基丙醇 (iodopropylidene glycerol)。浅黄色液体，味臭，有苦味，密度 $1.797\text{g}/\text{cm}^3$ ，溶于乙醚、氯仿、异丙醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯和四氢呋喃。



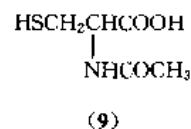
本品有溶解粘痰作用，并有与碘化钾相似的作用。适用于慢性支气管炎、支气管哮喘、肺气肿、上颌窦炎等。碘过敏者忌用。

此外，替培啉 (双噻哌啉, tipepidine)、杜鹃素 (farfrol)、松醇 (pinitol) 有镇咳作用，亦有显著的祛痰作用 (见2.镇咳及有关药物)。

1.3. 粘痰溶解药

1.3.1. 半胱氨酸衍生物

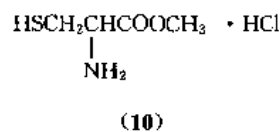
1.3.1.1. 乙酰半胱氨酸 乙酰半胱氨酸 (痰易净, 易咳净, acetylcysteine) [616-91-1] (9), $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$, 分子量 163.20。N-乙酰基-L-半胱氨酸 (N-acetyl-L-cysteine)。白色结晶状粉末，有硫黄臭味和吸湿性，熔点 $107\sim 107.5^\circ\text{C}$ 。溶于水及乙醇。



本品在醋酸钠存在下，由盐酸L-半胱氨酸水合物与醋酸酐酰化而成^[3]。

本品为巯基化合物，可使粘性痰液中的二硫键 (—S—S—) 裂解，从而降低痰液粘稠度，使痰液容易咳出，对粘稠的脓性及非脓性痰液有良好效果，对脓性痰中DNA也有裂解作用。可用雾化吸入或气管内滴入给药，用于防治手术后咳嗽困难，以及各种疾病引起的痰液粘稠和咳嗽困难。本品有较强的刺激性，哮喘患者及呼吸功能不全的老年人慎用。

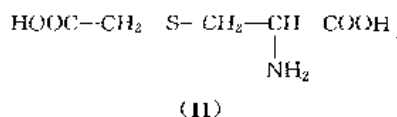
1.3.1.2. 美司坦 美司坦 (半胱氨酸甲酯, 半胱氨酸甲酯, methylcysteine, mycysteine) [18598-63-5] (10), $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ClNO}_2\text{S}$, 分子量 171.66。α-氨基-β-巯基丙酸甲酯盐酸盐 (methyl α-amino-β-mercaptopropionate hydrochloride)。白色有光泽的结晶或结晶性粉末，有硫黄臭味，熔点 $140\sim 141^\circ\text{C}$ 。易溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚。



其合成有两条途径。由盐酸L-半胱氨酸单水合物与甲醇盐酸酯化；或者以二盐酸盐或盐酸作催化剂，还原L-半胱氨酸二甲酯而生成^[4]。

本品与乙酰半胱氨酸有相同的作用和用途，还有粘膜保护作用 and 促进损伤粘膜的修复作用。除雾化吸入外，还可口服给药，应用较方便。本品的不良气味，可引起恶心、呕吐、食欲不佳。心脏病和肝病患者禁用。

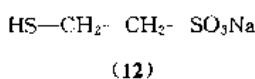
1.3.1.3. 羧甲司坦 羧甲司坦 (羧甲半胱氨酸, 强利灵, 强利痰灵, carbocysteine, mucodyne) [638-23-3] (11), $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$, 分子量 179.21。S-(羧甲基)半胱氨酸 [S-(carboxymethyl)-cysteine]。结晶，熔点 $204\sim 207^\circ\text{C}$ ，不溶于水、乙醇、丙酮，易溶于酸和碱。



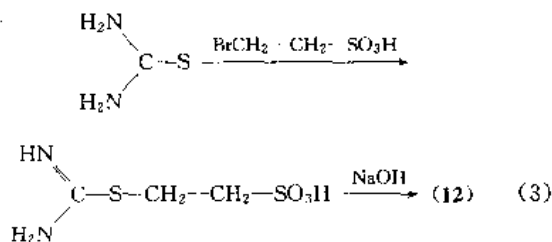
本品在氢氧化钠的存在下,以氯乙酸对L-半胱氨酸S-烷基化而成^[5]。

本品是半胱氨酸的巯基取代衍生物,须经体内代谢游离出巯基起效,因此仅口服有效。本品可显著降低痰液粘度,使粘痰易于咳出,并有促进受损支气管粘膜的修复,还可用于儿童非化脓性中耳炎。有消化性溃疡史者慎用。

1.3.1.4. 美司钠 美司钠(巯乙磺酸钠, mesna) [19677-45-4] (12), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_3\text{S}_2$, 分子量 164.17。2-巯基乙磺酸钠(sodium 2-mercaptoethane sulfonate)。白色结晶粉末,无臭,可溶于水。



本品以2-溴乙烷磺酸对硫脲S-烷基化,然后以氢氧化钠裂解异硫脲基团而成^[6],如式(3)所示。

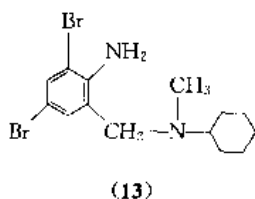


本品与乙酰半胱氨酸类似,结构中有巯基,能使痰液粘蛋白中的二硫键断裂,分子中的亲水磺酸盐基团还能增加蛋白质溶解度,使痰液进一步液化,其疗效比乙酰半胱氨酸强约两倍,为一速效强效制品,且病人能较好耐受。以雾化吸入或滴入方式给药,有局部刺激性。

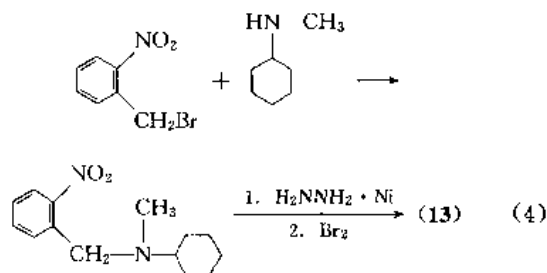
1.3.2. 苯胺类

本类药物是植物药有效成分鸭嘴花碱(vasicine)的化学结构进行改造后合成的祛痰药。

1.3.2.1. 溴己新 溴己新(溴环己胺,必消痰,必漱平, bromhexine) [611-75-6] (13), $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2$, 分子量 376.14。2-氨基-3,5-二溴-N-环己基-N-甲基苯甲酰胺(2-amino-3,5-dibromo-N-cyclohexyl-N-methylbenzenemethanamine)。白色或类白色结晶性粉末,熔点 $237.5 \sim 238.1^\circ\text{C}$, 无臭无味,微溶于水,略溶于乙醇、氯仿,溶于热乙醇,不溶于丙酮。

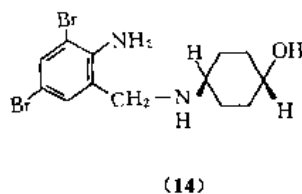


N-甲基环己胺和溴化2-硝基苯甲基起烷基化反应,生成N-甲基-N-(2-硝基苯甲基)环己胺,再以肼和雷尼镍(Raney nickel)还原硝基,溴化,生成溴己新^[7],如式(4)所示。

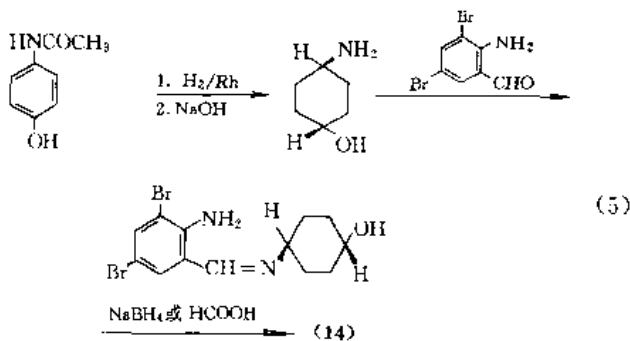


本品能使痰液中的粘多糖纤维分化断裂,且能抑制腺体和杯状细胞合成酸性粘多糖,降低痰液粘度,易于咳出。本品可口服、肌肉注射、静脉注射或雾化吸入给药。口服1h起效,3~5h达作用高峰,可维持6~8h。用于支气管、肺气肿、矽肺、慢性肺部炎症、支气管扩张等。溃疡病患者慎用。

1.3.2.2. 氨溴索 氨溴索(溴环己胺醇, ambroxol) [18683-91-5] (14), $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$, 分子量 378.11。4-[[(2-氨基-3,5-二溴苯基)甲基]氨基]环己醇{4-[[(2-amino-3,5-dibromophenyl) methyl] amino] cyclohexanol}。其盐酸盐分子量 414.58, 熔点 $233 \sim 234.5^\circ\text{C}$ 。



本品为4-乙酰氨基酚在铑催化剂作用下加氢还原,在氢氧化钠作用下水解成反式-4-氨基环己醇,再与2-氨基-3,5-二溴苯甲醛缩合成席夫碱,后者用四氢硼酸或甲酸还原成氨溴索^[8],如式(5)所示。



本品为溴己新的活性代谢产物,口服给药。动物实验

表明有良好的粘痰溶解作用,且毒性小。临床试验证明有显著增加痰量降低痰液粘度的作用。口服后1h内起效,作用可持续3~6h^[9]。

1.3.3. 酶类

1.3.3.1. 去氧核糖核酸酶 去氧核糖核酸酶(胰脱氧核糖核酸酶, desoxyribonuclease, pancreatic dornase) [9003-98-9]。本品为从牛胰提取的酶制品(酶的国际系统命名, EC 3.1.21.1.)。白色粉末,可溶于水^[10]。本品以雾化吸入给药,可迅速分解脓性痰液中的脱氧核糖核酸,使粘稠的脓性痰粘度降低,易于咳出。同时使痰液中与脱氧核糖核酸结合的蛋白质分离出来,容易受到痰液中白细胞的蛋白溶解酶作用而被分解。本品适用于伴有大量脓性痰的呼吸道感染。用药后可有咽后疼痛,长期使用可有过敏反应。

1.3.3.2. 糜蛋白酶 糜蛋白酶(chymotrypsin, chymolase, chymar) [9004-07-33]。本品是一组胰腺分泌的主要蛋白水解酶(EC 3.4.21.1.),分子量约25000。白色斜方六面形结晶,无臭,易溶于水。等电点8.1~8.6。本品雾化吸入后,能迅速分解蛋白质,溶解粘痰,对粘痰和脓性痰均有效。适用于慢性化脓性支气管炎和肺脓肿等疾病。本品可影响正常凝血机能,严重肝脏疾患及凝血机能异常者忌用。

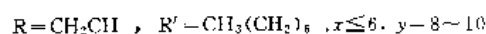
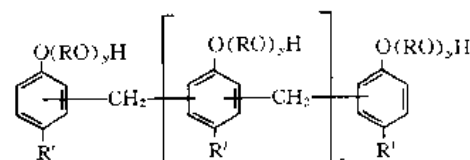
1.3.3.3. 菠萝蛋白酶 菠萝蛋白酶(菠萝酶, bromelains) [9001-00-7]。浅黄色无定形粉末,微有特异臭味,微溶于水,不溶于乙醇。本品从菠萝液汁中提取^[11]。能促进组织内纤维蛋白块及血凝块溶解,改善局部循环,促进炎症水肿及血肿的消退。还能促进抗菌药物及其他药物扩散至病灶。口服给药适用于支气管炎、急性肺炎、肺脓肿、各种血栓、血肿等。不良反应有腹泻、大便稀薄等胃肠功能障碍,痛经,子宫出血等。

1.3.3.4. 胰蛋白酶 胰蛋白酶(trypsin) [9002-07-7]。从猪、牛胰脏提取的蛋白水解酶(EC 3.4.21.4.)。气雾吸入后能裂解粘蛋白、纤维蛋白与坏死组织,对脓性痰无效。本品局部刺激性强。

1.3.3.5. 链激酶 链激酶(streptokinase) [9002-01-1]。从 β -溶血性链球菌培养液中提纯的冻干制品。白色或类白色疏松无定形粉末,易溶于水及生理盐水。本品能提高纤维蛋白溶解系统活性,促进纤维蛋白溶解。

1.3.4. 表面活性物质

1.3.4.1. 泰洛沙泊 泰洛沙泊(四丁酚醛, tyloxapol, Triton WR-1339) [25301-02-4] (15), 4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、乙二醇和甲醛的聚合物[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol polymer with formaldehyde and oxirane]。平均分子量约2812。可溶于水。



(15)

本品为一表面活性剂,其水溶液雾化吸入可使粘稠的支气管分泌物液化而易于咳出。适用于支气管哮喘、肺气肿、支气管扩张症、肺脓肿、矽肺、百日咳等疾病,以及胸外科手术后的祛痰。反复使用可造成咽喉烧灼感、咽炎或支气管痉挛。

2. 镇咳及有关药物

2.1. 概述

咳嗽是呼吸系统疾病的主要症状之一,是机体的一种保护性反射活动,可将呼吸道内的积痰和异物排出,以保持呼吸道内的清洁和通畅。但是剧烈而频繁的咳嗽会严重影响病人的生活和休息,甚至会引起一些严重的并发症,在这种情况下才需要使用镇咳药。对于多痰和粘稠痰的咳嗽病人应尽量避免使用镇咳药,以免因痰液阻塞气道而引起窒息。

咳嗽反射由四个环节组成:

(1) 感受器,包括呼吸道上皮下的刺激感受器、平滑肌束中的牵张感受器以及软骨周围感受器等;

(2) 传入神经,包括迷走神经的传入纤维以及喉上神经、舌咽神经等;

(3) 位于延脑的咳嗽中枢;

(4) 传出神经,包括支配肋间肌的运动神经、支配气道的迷走神经的传出纤维以及膈神经和喉返神经等。

从广义上讲,一个药只要能抑制咳嗽反射弧的任何一个环节都会产生镇咳作用。目前常用的镇咳药按其作用机制可以分为两类:

(a) 中枢性镇咳药,即通过抑制咳嗽中枢而发挥镇咳作用;

(b) 外周性镇咳药,凡通过抑制咳嗽反射弧中感受器、传入神经或传出神经任何一个环节而发挥镇咳作用药物均归入此类。

有些药物兼有中枢和外周两种抑制作用。

此外,祛痰药能增加呼吸道分泌,使痰液变稀、松解,或增加呼吸道粘膜上皮纤毛运动,使痰易于咳出,因此,祛痰药也间接起到镇咳作用。

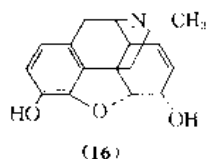
2.2. 中枢性镇咳药

目前临床上常用的镇咳药大多为中枢性镇咳药。它

们的镇咳作用强,疗效可靠。其中有些药物反复应用后容易成瘾,称为成瘾性镇咳药,使其应用受到限制。近年合成了不少中枢性镇咳药,它们不易成瘾,临床应用较多。选择本类药物应以非成瘾性镇咳药为佳。

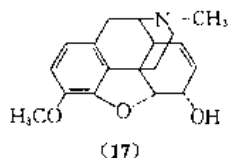
2.2.1. 阿片生物碱及衍生物

2.2.1.1. 吗啡 吗啡 (morphine) [57-27-2] (16), $C_{17}H_{19}NO_3$, 分子量 285.33。7,8-去氢-4,5-桥氧-3,6-二羟基-17-甲基吗啡烷 (7,8-didehydro-4,5-epoxy-17-methylmorphinan-3,6 diol)。无色带有亮光的针状结晶或白色结晶粉末,无臭,味苦,熔点 254℃ (分解)。难溶于乙醇,不溶于水、乙醚、氯仿,盐酸盐溶于水。



本品来源于罂粟科植物罂粟 (*Papaver somniferum* L.)。其果实液汁干燥物 (阿片) 中含吗啡约 10% 左右。镇痛作用强大,可用于急性剧痛;也有镇静作用,可用于麻醉前给药;还有强大的止咳作用。本品可引起呼吸抑制、便秘以及耐受性和成瘾性。成瘾性和呼吸抑制是其主要缺点,临床上已极少用作镇咳药。

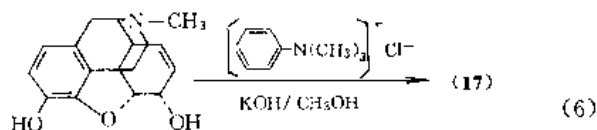
2.2.1.2. 可待因 可待因 (codeine) [76-57-3] (17), $C_{18}H_{21}NO_3$, 分子量 299.36。7,8-去氢-4,5-桥氧-3-甲氧基-6-羟基-17-甲基吗啡烷 (7,8-didehydro-4,5-epoxy-3-methoxy-17-methylmorphinan-6-ol)。其一水合物 [6059-47-8], 为无色结晶或白色结晶粉末,无臭,味苦,熔点 154~156℃,微溶于水,易溶于甲醇、乙醇、氯仿,溶于苯、乙醚。二水盐酸盐 [1422-07-7], $C_{18}H_{22}NO_3Cl \cdot 2H_2O$, 分子量 371.9, 熔点 280℃。磷酸盐 [52-28-8], $C_{18}H_{24}NO_7P$, 分子量 397.38, 为白色针状结晶或白色结晶状粉末,无臭,味苦,易溶于水,微溶于乙醇,难溶于乙醚、氯仿。硫酸盐 [1420-53-7], $C_{18}H_{24}N_2O_{10}S$, 分子量 696.82。



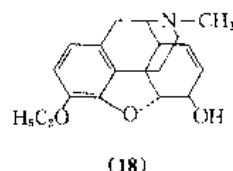
本品为阿片中所含生物碱之一,含量约 0.5~1%。也可以由吗啡在氢氧化钾和甲醇存在的条件下被氧化三甲苯铵 (trimethylphenylammonium hydroxide) 甲基化而制得^[12], 如式 (6) 所示。

其镇痛作用为吗啡的 1/10,镇咳作用为吗啡的 1/4,

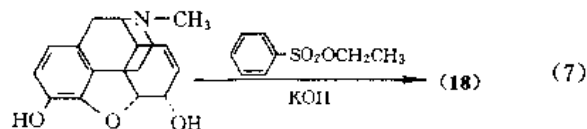
适用于各种原因引起的剧烈干咳,对胸膜炎干咳伴胸痛者尤为适用。本品也有成瘾性,但较吗啡小,呼吸抑制亦不明显。



2.2.1.3. 乙基吗啡 乙基吗啡 (狄奥宁, ethylmorphine, dionin) [76-58-4] (18), $C_{19}H_{23}NO_3$, 分子量 313.38。7,8-去氢-4,5-桥氧-3-乙氧基-6-羟基-17-甲基吗啡烷 (7,8-didehydro-4,5-epoxy-3-ethoxy-17-methylmorphinan-6-ol)。商品名 Codethyline, Trachyl。白色结晶粉末,无臭,味苦,熔点 199~201℃。二水盐酸盐 [125-30-4], $C_{19}H_{24}NO_3Cl \cdot 2H_2O$, 熔点 123℃ (分解),溶于水、乙醇,微溶于氯仿、乙醚。

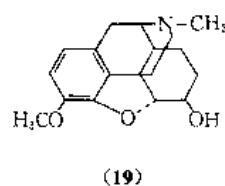


在氢氧化钾存在的条件下,吗啡被苯磺酸乙酯 (ethyl benzenesulfonate) 乙基化而制备^[13], 如式 (7) 所示。

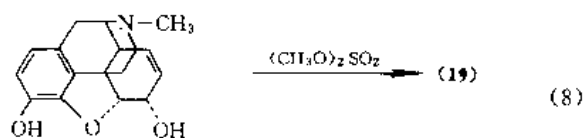


其镇咳作用较可待因稍弱,也有镇痛作用,虽可用于镇咳镇痛,但临床上主要以其 1~5% 溶液滴眼治疗角膜疾患或虹膜炎。

2.2.1.4. 二氢可待因 二氢可待因 (dihydrocodeine, drocode) [125-28-0] (19), $C_{18}H_{23}NO_3$, 分子量 301.37。4,5-桥氧-3-甲氧基-6-羟基-17-甲基吗啡烷 (4,5-epoxy-3-methoxy-17-methylmorphinan-6-ol)。商品名 Paracodin, Remedacen, Rikodeine, Tiamon。白色结晶粉末,味苦,熔点 112~113℃。酒石酸氢盐 [5965-13-9], $C_{22}H_{29}NO_9$, 分子量 451.5, 熔点 192~193℃,易溶于水,难溶于乙醇,不溶于乙醚。

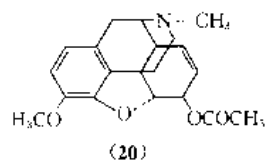


本品由可待因放在铂、钯或镍催化剂上氧化^[14]或者用硫酸二甲酯 (dimethyl sulfate) 使二氢吗啡 (dihydromorphine) 甲基化而成^[15], 如式 (8) 所示。

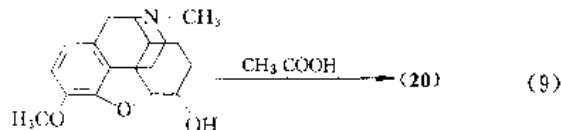


其镇咳作用较可待因约强一倍, 镇痛作用也比可待因强, 成瘾性亦较可待因大。不良反应与吗啡相同, 但较吗啡轻。

2.2.1.5. 乙酰可待因 乙酰可待因 (dihydrocodeinone enol acetate, thebacon) [466-90-0] (20), $C_{20}H_{23}NO_4$, 分子量 341.39。6,7-去氢-4,5-桥氧-3-甲氧基-乙酰氧基-17-甲基吗啡烷 (6,7-dihydro-4,5-epoxy-3-methoxy-17-methylmorphinan-6-ol acetate)。为针状结晶。其盐酸盐 [20236-82-2], 熔点 154℃, 不溶于水, 可溶于多种有机溶剂。

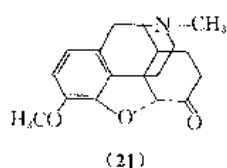


本品由二氢可待因与乙酸反应, 其 6 位的羟基变为乙酰氧基而制成^[16], 如式 (9) 所示。

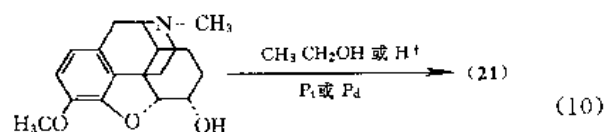


其镇咳作用比可待因强 4 倍, 为高效、强效镇咳药, 镇痛作用也很强, 但次于吗啡, 为吗啡的 2/3。用于可待因无效的严重咳嗽。不良反应可见呕吐。

2.2.1.6. 氢可酮 氢可酮 (二氢可待因酮, hydrocodone, dihydrocodeinone) [125-29-1] (21), $C_{18}H_{21}NO_3$, 分子量 299.36。4,5-桥氧-3-甲氧基-17-甲基吗啡烷-6-酮 (4,5-epoxy-3-methoxy-17-methylmorphinan-6-one)。商品名 Diconid, Dibrate, Novocodine。白色结晶性粉末, 无臭, 味微酸、苦或咸, 熔点 198℃。一水盐酸盐 [25968-91-6], $C_{18}H_{22}NO_3Cl \cdot H_2O$, 分子量 353.83。熔点 185~186℃ (分解)。酒石酸盐 [34195-34-1], $C_{22}H_{27}NO_3 \cdot 2 \frac{1}{2} H_2O$, 分子量 494.5。熔点 146~148℃, 微溶于水, 难溶于乙醇, 不溶于乙醚和氯仿。

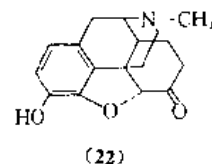


本品由二氢可待因在有钯或铂存在的乙醇溶液或酸性水溶液中催化加热使分子重新排列制成^[17], 如式 (10) 所示。



镇咳和镇痛作用较可待因强, 成瘾性亦强于可待因, 与可待因相比无明显优点。不良反应与可待因相同, 但成瘾性较可待因大。

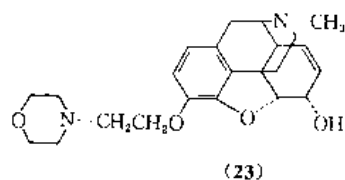
2.2.1.7. 氢吗啡酮 氢吗啡酮 (hydromorphone, dihydromorphinone) [466-99-9] (22), $C_{17}H_{19}NO_3$, 分子量 285.33。4,5-桥氧-3-羟基-17-甲基吗啡烷-6-酮 (4,5-epoxy-3-hydroxy-17-methylmorphinan-6-one)。白色结晶粉末, 无臭, 味苦。盐酸盐 [71-68-1], 熔点 305~315℃, 易溶于水, 微溶于乙醇, 几乎不溶于氯仿、乙醚。



本品由吗啡经催化重新排列而成^[17]。

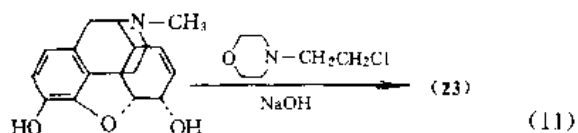
镇咳镇痛作用较等量可待因强, 成瘾性也较大, 用途与吗啡相似, 仅用于伴有疼痛且经可待因或二氢可待因治疗无效的严重咳嗽患者。不良反应有恶心、呕吐、呼吸抑制、嗜睡及便秘等。

2.2.1.8. 福尔可定 福尔可定 (福可定, pholcodine, adaphol, glycodin, pholevan) [599-67-1] (23), $C_{23}H_{30}N_2O_4$, 分子量 396.49。3-(2-吗啉乙基)吗啡 [3-(2-morpholinoethyl)morphine]。商品名 Ethnine, Folcodon, Memine, Tussokon。白色或近白色结晶性粉末, 无臭, 味苦。一水合物熔点 91℃, 微溶于水, 易溶于乙醇, 极易溶于丙酮、氯仿, 微溶于乙醚。酒石酸盐可溶于水, 微溶于氯仿、乙醚和乙醇。



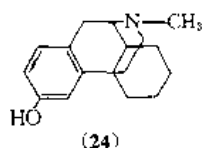
在氢氧化钠存在的条件下, 用 N-(2-氯乙基)吗啉 [N-(2-chlorethyl)morpholine] 使吗啡烷化制成^[18,19], 如式 (11) 所示。

镇咳作用强度与可待因相似, 呼吸抑制较轻, 成瘾性比可待因小, 对新生儿和儿童耐受性好。偶见恶心、嗜睡。



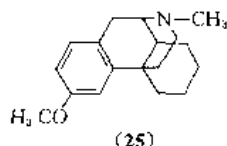
2.2.2. 吗啡烷类

2.2.2.1. 右啡烷 右啡烷 (右羟吗喃, dextrorphan, dextrorphanolum) [125-73-5] (24), $C_{17}H_{23}NO$, 分子量 257.39. *d*-3-羟基-17-甲基吗啡烷 (*d*-3-hydroxy-17-methylmorphinan). 结晶, 熔点 198~199℃.

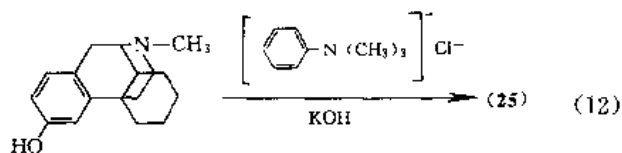


其左旋体特马伦 (L-dromaran) 为强效镇痛药, 而本品镇痛作用不显著, 但有镇咳作用, 其镇咳作用强度不及其 3-甲基衍生物右美沙芬, 临床较少应用。

2.2.2.2. 右美沙芬 右美沙芬 (右甲吗喃, dextromethorphan) [125-71-3] (25), $C_{18}H_{25}NO$, 分子量 271.41. *d*-3-甲氧基-17-甲基吗啡烷 (*d*-3-methoxy-17-methylmorphinan), 商品名 Romilar, Cosylan, Dormethan, Husmedin. 白色结晶性粉末, 有微臭, 味苦。一水氢溴酸盐 [6700-34-1], $C_{18}H_{26}NOBr \cdot H_2O$, 分子量 370.34. 熔点 126~127℃, 微溶于水, 可溶于乙醇, 易溶于氯仿, 不溶于乙醚。



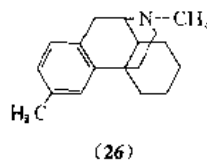
由消旋 3-羟基-17-甲基吗啡烷 [*dl*-3-hydroxy-17-methylmorphinan] 与右旋酒石酸一起拆旋, 其右旋异构体由氢氧化苯基三甲铵 (phenyltrimethylammonium hydroxide) 使其氧化和甲基化而制成^[20]。如式 (12) 所示。



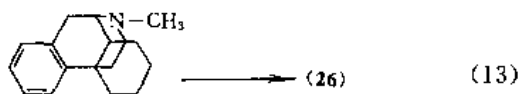
其镇咳作用与可待因相等或稍强, 没有镇痛作用, 也无成瘾性, 治疗剂量不会引起呼吸抑制, 且毒性很低, 可用于各种原因引起的咳嗽。

2.2.2.3. 二甲吗喃 二甲吗喃 (dimemorfan), [36309-01-0] (26), $C_{18}H_{25}N$, 分子量 255.41. *d*-3-甲基-

17-甲基吗啡烷 (*d*-3-methyl-17-methylmorphinan). 白色结晶性粉末, 无臭, 味苦涩, 熔点 90~93℃. 磷酸盐 [36304-84-4], $C_{18}H_{28}NO_4P$, 分子量 353.41. 熔点 267~269℃, 微溶于水和甲醇, 易溶于醋酸, 不溶于乙醇、丙酮、氯仿、苯和乙醚。

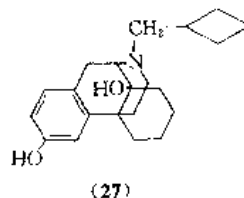


本品由 17-甲基吗啡烷 (17-methylmorphinan) 的 3 位甲基化而制成^[21], 如式 (13) 所示。



镇咳效果略优于右美沙芬, 约为可待因的两倍, 用于各种原因引起的咳嗽, 无便秘作用和成瘾性。不良反应少见, 偶有嗜睡、口干、食欲不振、腹泻等反应。

2.2.2.4. 布托啡诺 布托啡诺 (环丁羟吗喃, butorphanol) [42408-82-2] (27), $C_{21}H_{29}NO_2$, 分子量 326.46. 17-环丁甲基-3,14-二羟基吗啡烷 (17-cyclobutylmethyl-3,14-dihydroxymorphinan).



动物试验中, 皮下注射时其镇咳作用较可待因强约 100 倍, 径口时其作用为可待因的 10~20 倍。本品尚有很强的镇痛作用, 比镇痛新强 20 倍。无成瘾性。不良反应主要为嗜睡。

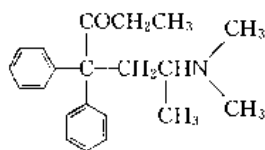
2.2.2.5. 羟蒂巴酚 羟蒂巴酚 (羟甲吗喃醇, drotebanol) [3176-03-2] (28), $C_{19}H_{27}NO_4$, 分子量 332.38. 3,4-二甲氧基-6,14-二羟基-17-甲基吗啡烷 (3,4-dimethoxy-17-methylmorphinan-6,14-diol). 为白色或近白色结晶或结晶性粉末, 味稍苦, 熔点 169℃, 几乎不溶于水, 易溶于乙醇和氯仿, 难溶于乙醚。



镇痛作用较可待因强 10 倍,呼吸抑制和催吐作用均较吗啡轻微,有成瘾性,但较可待因低,用于急慢性支气管炎、肺结核、肺癌的咳嗽,镇咳效果显著。不良反应可有口干、食欲不振、恶心、呕吐、便秘、腹痛、嗜睡、眩晕、头痛等症状。

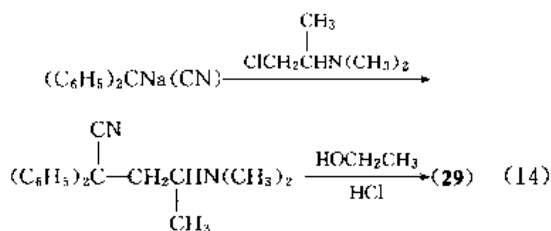
2.2.3. 芳香碱基胺类

2.2.3.1. 美沙酮 美沙酮(美散痛, methadone) [1095-90-5] (29), $C_{21}H_{27}NO$, 分子量 309.45。6-二甲氨基-4,4-二苯基-3-庚酮(6-dimethylamino-4,4-diphenyl-3-heptanone)。无色结晶或白色结晶性粉末,味苦,可溶于乙醇、氯仿,不溶于乙醚,其水溶液呈酸性。



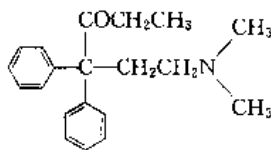
(29)

合成路线^[22]如式(14)所示。



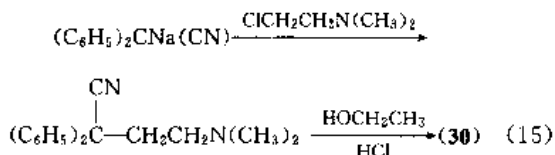
能对抗由氨^[23]和枸橼酸气雾^[24]引起的咳嗽。

2.2.3.2. 氨苯乙酮 氨苯乙酮(去甲美沙酮, normethadone) [467-85-6] (30), $C_{20}H_{25}NO$, 分子量 295.41。6-二甲氨基-4,4-二苯基-3-己酮(6-dimethylamino-4,4-diphenyl-3-hexanone)。油状液体,沸点 164~167℃。盐酸盐[847-84-7], $C_{20}H_{26}NOCl$, 分子量 331.88。熔点 174~175℃,可溶于水和乙醇。



(30)

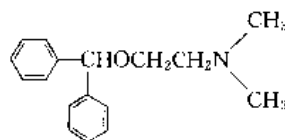
合成路线^[22]如式(15)所示。



本品为美沙酮的去甲基衍生物,抑制咳嗽中枢,不影响呼吸中枢和肠蠕动,镇咳作用较可待因强一倍,镇痛作用与可待因相似,适用于刺激性咳嗽及痉挛性咳嗽,也可

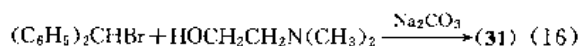
作镇痛药。

2.2.3.3. 苯海拉明 苯海拉明(diphenhydramine, benadryl) [58-71-1] (31), $C_{17}H_{21}NO$, 分子量 255.36。2-二苯甲氧基-N,N-二甲基乙胺(2-diphenylmethoxy-N,N-dimethylethanamine)。白色结晶或结晶性粉末,无臭,味苦麻。盐酸盐[147-24-01],熔点 168~172℃,溶于水、乙醇、丙酮和氯仿,微溶于乙醚。



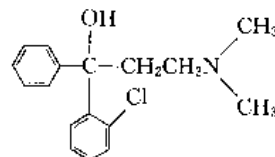
(31)

在碳酸钠存在的条件下,由二苯甲基溴(diphenylmethyl bromide)与二甲氨基乙醇(dimethylaminoethanol)缩合而成^[25]。如式(16)所示。



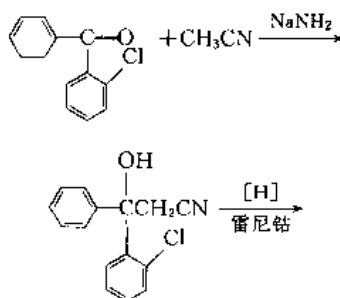
本品是抗过敏药,有止咳作用。不良反应主要有嗜睡、眩晕、乏力、口干、恶心、呕吐等,长期应用(6个月以上)可致贫血。

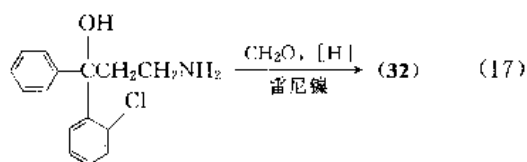
2.2.3.4. 氯苯达诺 氯苯达诺(氯苯胺丙醇, clofedanol, chlophedianol) [791-35-5] (32), $C_{17}H_{20}NOCl$, 分子量 289.80。2-氯-α-[2-(二甲基氨基)乙基]-α-苯基苯甲醇(2-chloro-α-[2-(dimethylamino)ethyl]-α-phenylbenzenemethanol)。商品名退敌咳, Detigon, Pectolitan, Coldrin。本品为无色或白色结晶性粉末,熔点 117~120℃。盐酸盐[511-13-7], $C_{17}H_{21}NOCl_2$, 分子量 326.26。熔点 190~191℃,溶于水、乙醇,难溶于苯、乙醚。



(32)

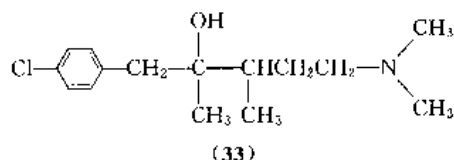
由 2-氯苯并苯酮(2-chlorobenzophenone)与乙腈(acetonitrile)在氨基钠(sodium amide)存在的条件下相互作用,其产物的氯基被催化形成伯胺(primary amide),接着再被 N-甲基化转变成氯苯达诺^[26]。如式(17)所示。



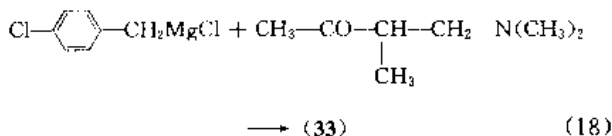


镇咳作用强度不及可待因, 25mg 本品的镇咳疗效相当于 15mg 的可待因, 尚有抗组胺作用、抗胆碱作用和微弱的局部麻醉作用。不良反应较可待因小, 可见有荨麻疹、头晕、恶心、呕吐等。

2.2.3.5. 氯丁替诺 氯丁替诺 (氯苯胺丁醇, clobutinol) [14860-49-2] (33), $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NOCl}$, 分子量 255.79。1-对氯苯基-2,3-二甲基-4-二甲氨基-2-丁醇 (1-*p*-chlorophenyl-2, 3-dimethyl-4-dimethylamino-2-butanol)。商品名 Silomate。白色结晶性粉末, 微臭微苦, 熔点 $179 \sim 181^\circ\text{C}$ 。盐酸盐 [1215-83-4], $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NOCl}$, 分子量 292.25。熔点 $169 \sim 170^\circ\text{C}$, 极易溶于水, 不溶于乙醚。

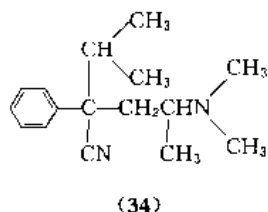


由 4-二甲氨基-3-甲基-2-丁酮 (4-dimethylamino-3-methyl-2-butanone) 与 4-氯苯基氯化镁 (4-chlorobenzylmagnesium chloride) 通过格利雅反应 (Grignard reaction) 而制取^[27]。如式 (18) 所示。

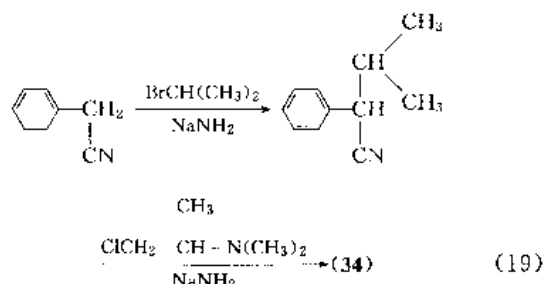


实验表明, 其镇痛作用强度和持续时间均与可待因相近, 但临床效果则远不及可待因, 无成瘾性, 对感冒、气管炎、肺结核和肺癌的咳嗽有效。少数病例用药后可有呼吸急促, 注射时可见下半身麻木, 口服时有恶心、胃不适和食欲不振现象。

2.2.3.6. 异丙苯戊腈 异丙苯戊腈 (isoaminile) [77-51-0] (34), $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2$, 分子量 244.37。4-(二甲氨基)-2-异丙基-2-苯基戊腈 [4-(dimethylamino)-2-*iso*-propyl-2-phenylvaleronitrile]。商品名咳得平, Peracon, Dimyrl。结晶性粉末, 无臭, 味苦, 熔点 $138 \sim 146^\circ\text{C}$ 。柠檬酸盐 [126-10-3], $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7$, 分子量 436.62。熔点 $63 \sim 64^\circ\text{C}$, 溶于水、丙醇, 易溶于甲醇、乙醇, 不溶于氯仿、石油醚和苯。

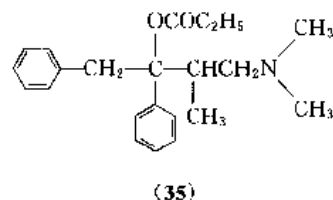


在氨基钠存在的条件下, 苯乙腈 (benzylcyanide) 与溴异丙烷 (isopropyl bromide) 反应, 烷化成 2-异丙基苯乙腈 (2-*isopropyl* benzylcyanide), 接着再被氯化 2-(二甲氨基) 丙烷烷化成异丙苯戊腈^[28]。如式 (19) 所示。

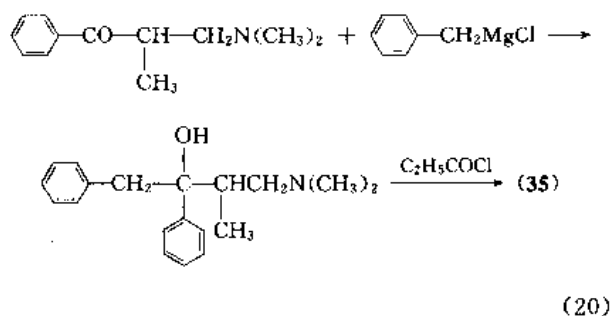


本品抑制咳嗽中枢, 当有支气管平滑肌松弛作用和轻微的镇痛作用, 其局部麻醉作用显著, 与普鲁卡因相近, 镇咳作用优于可待因。无成瘾性, 偶见恶心、呕吐、食欲不振、便秘、腹泻等胃肠道反应及药疹。

2.2.3.7. 左旋丙氧酚 左旋丙氧酚 (levopropoxyphene) [2338-37-6] (35), $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_2$, 分子量 339.48。 α -4-二甲氨基-3-甲基-1,2-二苯基-2-丁醇丙酸酯 (α -4-*l*-4-dimethylamino-3-methyl-1,2-diphenyl-2-butanolpropionate)。白色粉末, 无臭, 味苦, 熔点 $75 \sim 76^\circ\text{C}$ 。水杨酸盐 [55557-30-7], $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分子量 565.72, 熔点 $158 \sim 165^\circ\text{C}$, 极易溶于水, 可溶于乙醇、丙酮和氯仿。



合成路线^[29]如式 (20) 所示。

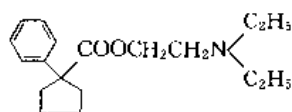


有中枢性镇咳作用, 并兼有局麻作用, 镇咳作用为可待因的 1/5。用于各种原因引起的咳嗽。不良反应有头痛、恶心、药疹、倦睡等。

2.2.4. 碱式酯类

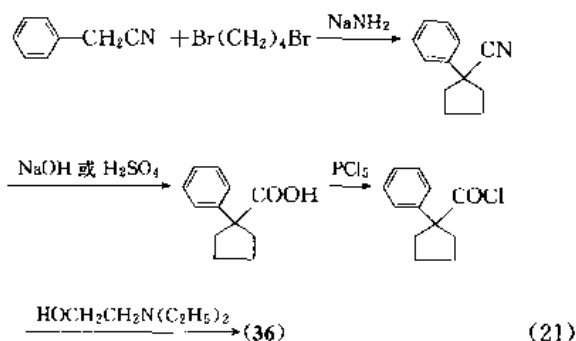
2.2.4.1. 卡拉美芬 卡拉美芬 (咳美芬, caramiphen) [125-86-0] (36), $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$, 分子量

289.42。1-苯基环戊烷-1-羧酸二乙氨基乙酯 (diethylaminoethyl 1-phenylcyclopentane-1-carboxylate)。结晶性粉末。其乙二磺酸盐, $C_{18}H_{27}NO_2 \cdot \frac{1}{2}C_2H_6O_6S_2$, 分子量 384.5。熔点 $115 \sim 116^\circ\text{C}$, 易溶于水、乙醇。



(36)

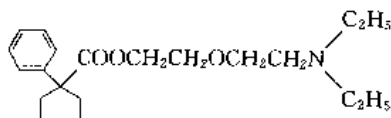
在氨基钠存在的条件下, 由 1,4-二溴丁烷使苯乙腈烷化生成 1-苯基-1-氰基-环戊烷, 接着氰基水解形成 1-苯基环戊羧酸, 与氯化磷反应生成 1-苯基环戊酰氯, 再与 2-二乙氨基乙醇 (2-ethylaminoethanol) 酯化而成^[30]。如式 (21) 所示。



(21)

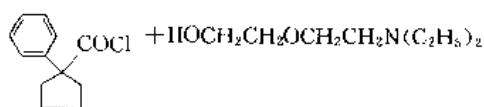
本品抑制咳嗽中枢, 尚有局部麻醉作用, 大剂量有支气管平滑肌解痉作用, 因此有一定的末梢性镇咳作用。其镇咳作用比咳必清强, 但不及可待因。适用于刺激性干咳、阵咳。不良反应有口苦、口干、舌发麻、头晕、嗜睡、乏力、胸闷等。

2.2.4.2. 喷托维林 喷托维林 (维静宁, pentoxyverine, carbetapentane) [77-23-6] (37), $C_{20}H_{31}NO_3$, 分子量 333.46。1-苯基-1-环戊烷羧酸 2-(二乙氨基乙氧基)乙酯 [2-(diethylaminoethoxy) ethyl 1-phenyl-1-cyclopentane carboxylate]。商品名咳必清, Atussi, Germapect, Sedotussin, Toclose。白色或近白色结晶性粉末, 无臭, 熔点 $167 \sim 169^\circ\text{C}$ 。柠檬酸盐 [23142-01-0], $C_{28}H_{39}NO_{10}$, 分子量 525.60。熔点 $90 \sim 95^\circ\text{C}$, 易溶于水, 微溶于乙醇, 不溶于乙醚。



(37)

合成途径与卡拉美芬相近^[31]。其合成路线如式 (22) 所示。

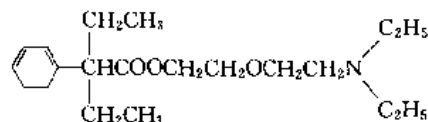


- → (37)

(22)

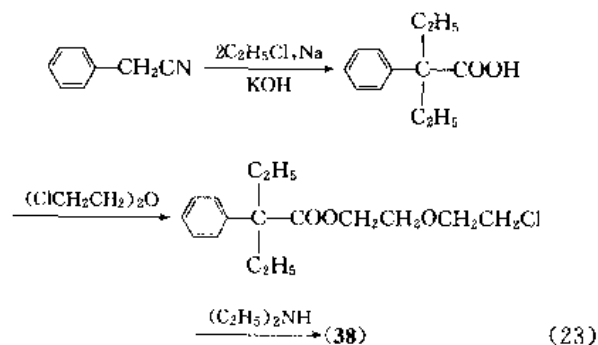
本品抑制咳嗽中枢, 也有较强的局麻作用, 吸收后部分经呼吸道排出, 对呼吸道粘膜产生微弱的局麻作用, 也有助于止咳。尚有一定的阿托品样作用。镇咳疗效次于可待因和卡拉美芬, 三个药的镇咳作用强度分别为 100 (可待因)、66 (卡拉美芬)、31 (喷托维林)。本品无成瘾性, 适用于上呼吸道感染引起的干咳, 对小儿的疗效比成人佳。可有轻度头痛、头晕、口干、恶心、腹胀等不良反应。多痰及心功能不全, 以及伴有肺部郁血的咳嗽患者及青光眼患者忌用。

2.2.4.3. 奥昔拉定 奥昔拉定 (咳乃定, oxeladin) [468-61-1] (38), $C_{20}H_{33}NO_3$, 分子量 335.47。α,α-二乙基苯乙酸 2-(2-二乙氨基乙氧基)乙酯 [2-(2-diethylaminoethoxy) ethyl α,α-diethylphenyl acetate]。商品名 Dorex, Paxeladine, Pectamol, Hihustan。白色结晶粉末, 味苦, 熔点 140°C 。柠檬酸盐 [16485-39-5], $C_{28}H_{41}NO_{10}$, 分子量 527.61。熔点 $90 \sim 91^\circ\text{C}$, 可溶于水。



(38)

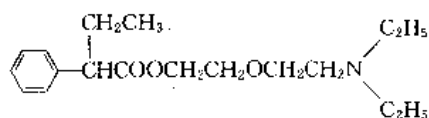
合成路线^[32,33]如式 (23) 所示。



(23)

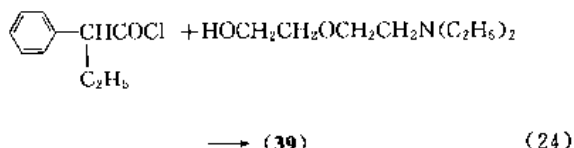
本品能抑制咳嗽中枢, 尚有解痉和表面麻醉作用。临床镇咳效果不及可待因, 但无成瘾性。主要用于急性气管炎及上呼吸道感染引起的咳嗽。可有头晕、嗜睡、恶心等不良反应。

2.2.4.4. 布他米酯 布他米酯 (丁胺氧酯, butamirate) [18109-80-3] (39), $C_{18}H_{29}NO_3$, 分子量 307.44。2-苯基丁酸 2-[2-(二乙氨基)乙氧基]乙酯 {2-[2-(diethylamino)ethoxy] ethyl 2-phenylbutyrate}。商品名咳息定, Acodeen, Sinecod, Intussin。白色结晶, 有吸湿性, 熔点 $140 \sim 155^\circ\text{C}$ 。柠檬酸盐 [18109-81-4], $C_{24}H_{37}NO_{10}$, 分子量 499.57, 熔点 75°C 。



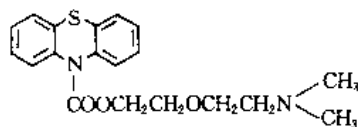
(39)

本品由 2-苯基丁酰氯 (2-phenylbutyric acid chloride) 与二乙氨基乙氧基乙醇 [2-(2-diethylaminoethoxy) ethanol] 酯化反应生成布他米酯^[34]。如式 (24) 所示。



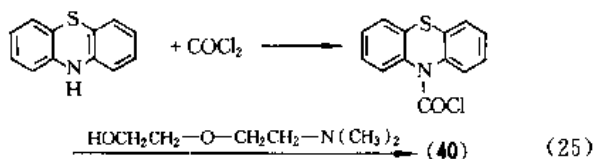
本品有中枢性镇咳作用, 解痉作用亦很显著, 镇咳作用是可待因的 5 倍, 解痉作用比罂粟碱大 7 倍, 同时还有促使支气管粘液分泌增加的作用。适用于上呼吸道感染等引起的咳嗽。偶见腹泻和恶心等不良反应。

2.2.4.5. 地美索酯 地美索酯 (咳吩嗪, dimethoxanate) [477-93-0] (40), $C_{19}H_{22}N_2O_3S$, 分子量 358.48。10H-吩嗪-10-羧酸 2-[2-(二甲氨基)乙氧基]乙酯 (10H-phenothiazine-10-carboxylic acid 2-[2-(dimethylamino) ethoxy] ethylester)。商品名咳散, Cotrane, Cothera, Perlatos。结晶, 味苦而有麻辣感, 遇光渐变棕色。盐酸盐 [518-63-8], $C_{19}H_{23}N_2O_3SCl$, 分子量 394.91。熔点 161~163℃ (分解), 易溶于水、乙醇, 不溶于乙醚、氯仿。



(40)

吩嗪 (phenothiazine) 与光气 (phosgene) 反应生成吩嗪-10-碳酰氯 (phenothiazine-10-carboxylic acid chloride), 再与二甲氨基乙氧基乙醇 [2-(2-dimethylaminoethoxy) ethanol] 反应生成地索美酯^[35], 如式 (25) 所示。

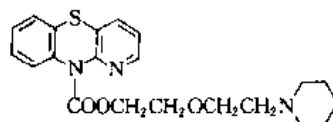


(25)

本品能抑制咳嗽中枢, 也有局麻作用和微弱的平滑肌解痉作用, 镇咳作用似不及可待因, 优点是起效快适用

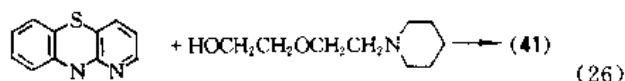
于呼吸道急性炎症引起的咳嗽。偶见恶心、眩晕、嗜睡及口唇麻木感。

2.2.4.6. 匹哌氮酯 匹哌氮酯 (咳嗪坦, pipazethate) [2167-85-3] (41), $C_{21}H_{25}N_3O_3S$, 分子量 399.52。10-硫杂-1,9-二氮杂蒽-10-羧酸 2-(2-哌啶乙氧基)乙酯 [2-(2-piperidinoethoxy)ethyl 10-thia-1,9-diazaanthracene-10-carboxylate]。商品名 Selvigon, Thera-tuss。白色结晶粉末。盐酸盐 [6056-11-7], $C_{21}H_{26}N_3O_3SCl$, 分子量 435.98。熔点 160~161℃, 极易溶于水, 溶于乙醇和甲醇, 不溶于丙酮和苯。



(41)

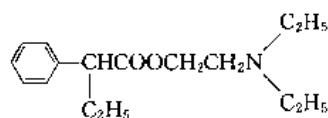
合成途径与地美索酯相类似^[36], 如式 (26) 所示。



(26)

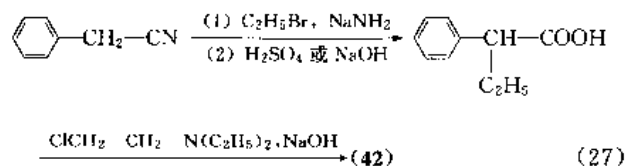
本品抑制咳嗽中枢, 尚有解痉和局麻作用以及镇痛和镇静作用, 临床疗效远不及可待因, 但不良反应少见。适用于百日咳、麻疹等疾病的干咳。偶见恶心、呕吐、不安、失眠和药疹等。

2.2.4.7. 布替他酯 布替他酯 (丁酰乙胺, butethamate) [14007-64-8] (42), $C_{16}H_{25}NO_2$, 分子量 263.37。2-苯基丁酸 2-二乙氨基乙酯 (2-diethylaminoethyl 2-phenylbutyrate)。商品名 Pertix。黄色油状。其盐酸盐为白色结晶, 熔点 167~169℃。柠檬酸盐 [13900-12-4], $C_{26}H_{32}NO_{10}$, 分子量 525.60, 熔点 109~110℃。



(42)

苯乙腈在氨基钠存在的条件下被溴乙烷烷化, 接着其氨基被水解, 生成 2-苯基丁酸, 再与二乙氨基氯乙烷的钠盐反应酯化而成^[37], 如式 (27) 所示。

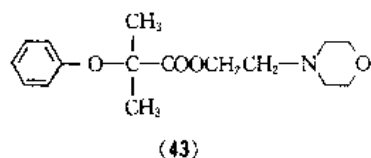


(27)

本品除有中枢性镇咳作用外, 还有松弛支气管平滑

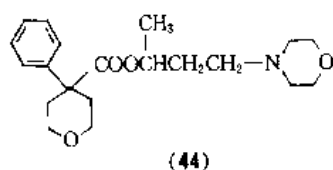
肌的作用。

2.2.4.8. 普罗吗酯 普罗吗酯(咳吗宁, promolat, morphethylbutyne) [3615-74-5] (43), $C_{16}H_{23}NO_4$, 分子量 293.36。2-苯氧基-2-甲基丙酸-2-吗啉乙酯 (2-morpholinoethyl 2-phenoxy-2-methylpropionate)。白色结晶粉末。盐酸盐熔点 156~157℃, 易溶于水。



主要抑制咳嗽中枢, 也有明显的支气管平滑肌解痉作用, 由于有一定的镇静作用, 尤适用于咳嗽较重而影响睡眠的病例。偶见口干、恶心、胃部不适等。

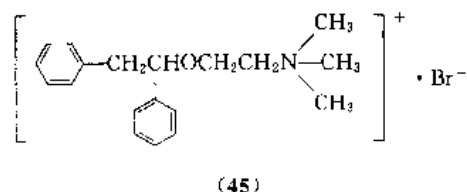
2.2.4.9. 非快酯 非快酯(咳比喃, fedrilate) [23271-74-1] (44), $C_{20}H_{29}NO_4$, 分子量 347.45。四氢-4-苯基-2H-吡喃-4-羧酸-1-甲基-3-吗啉基丙酯 (1-methyl-3-morpholinopropyl tetrahydro-4-phenyl-2H-pyran-4-carboxylate)。



中枢性镇咳作用, 镇咳效果与可待因相近, 耐受性良好, 无成瘾性。适用于感冒及刺激引起的咳嗽以及肿瘤、胸膜炎、肺结核等产生的咳嗽。

2.2.5. 碱式醚类

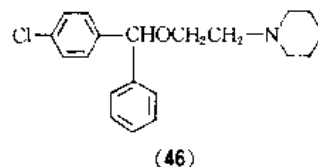
2.2.5.1. 比苯溴胺 比苯溴胺(二苯溴胺, bibenzonium bromide) [59866-76-1] (45), $C_{19}H_{26}NOBr$, 分子量 364.32。溴化 2-(1,2-二苯基乙氧基)乙基三甲铵 { [2-(1,2-diphenylethoxy) ethyl] trimethylammonium bromide }。商品名 Thoragol。结晶, 熔点 144~147℃, 溶于水、甲醇和乙醇, 不溶于醋酸乙酯、苯和乙醚。



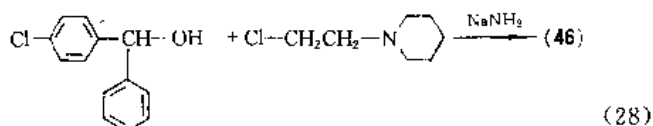
抑制咳嗽中枢, 没有镇痛和镇静作用, 主要用于咳嗽, 药效时间长, 可达数小时。

2.2.5.2. 氯哌斯汀 氯哌斯汀(氯苯息定, 氯苯哌醚, cloperastine) [3703-76-2] (46), $C_{20}H_{24}NOCl$, 分子

量 329.88。1-(2-对氯-α-苯基苄氧基)乙基)哌啶 {1-[2-(p-chloro-α-phenylbenzyloxy) ethyl] piperidine}。商品名咳平, Hustazol, Seki。白色结晶性粉末, 味苦, 熔点 172~174℃。盐酸盐熔点 147.9℃, 易溶于水、乙醇、氯仿, 难溶于乙醚。

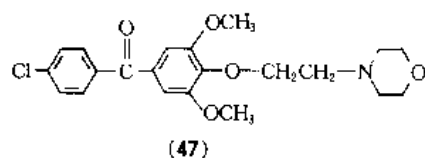


在氨基钠存在的条件下, 4-氯苯基苄醇 (4-chlorobenzohydrol) 与氯乙基哌啶 [N-(2-chloroethyl) piperidine] 缩合而成^[34]。如式 (28) 所示。

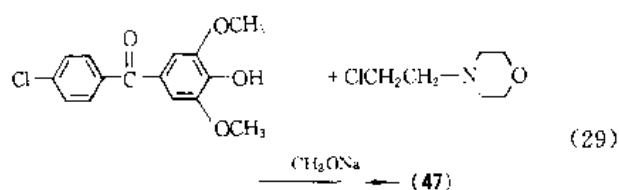


本品抑制咳嗽中枢, 并有支气管平滑肌解痉作用和微弱的抗组胺作用, 镇咳作用不及可待因, 但无成瘾性。适用于感冒、支气管炎和支气管扩张的咳嗽。偶见口干和嗜睡等不良反应。

2.2.5.3. 吗氯酮 吗氯酮(吗啉双苯酮, morclofone) [31848-01-8] (47), $C_{21}H_{24}NO_5Cl$, 分子量 405.88。4-氯苯基 [3,5-二甲氧基-4-[2-(4-吗啉基)乙氧基]苯基]甲酮 ((4-chlorophenyl) [3,5-dimethoxy-4-[2-(4-morpholinyl)ethoxy]phenyl]methanone)。商品名 Medicil, Nitux, Plaustin。熔点 91~92℃。



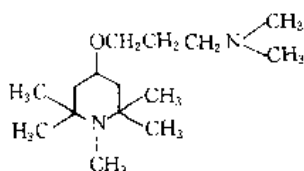
在甲氧基钠 (sodium methoxide) 存在的条件下, 4'-氯-3,5-二甲氧基-4-羟基二苯甲酮 (4'-chloro-3,5-dimethoxy-4-hydroxybenzophenone) 与 N-(2-氯乙基)吗啉缩合而成^[39], 如式 (29) 所示。



抑制咳嗽中枢, 是非成瘾性镇咳药, 用于治疗肺结核

的剧咳,口服本品 400mg,其镇咳效果与 60mg 可待因相同。

2.2.5.4. 哌美立特 哌美立特(五甲基哌丙胺, peme-
merid) [50432-78-5] (48), $C_{17}H_{32}N_2O$, 分子量 256.43。
4-[3-(二甲基氨基)丙氧基]-1,2,2,6,6-五甲基哌啶(4-
[3-(dimethylamino) propoxy]-1,2,2,6,6-penta-
methylpiperidine)。

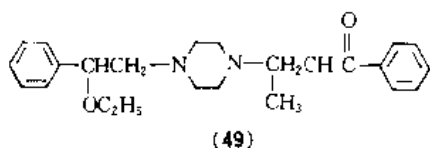


(48)

抑制咳嗽中枢,镇咳作用较可待因强,而毒性及不良反应却很轻微,无苦味,尤适于儿童服用。

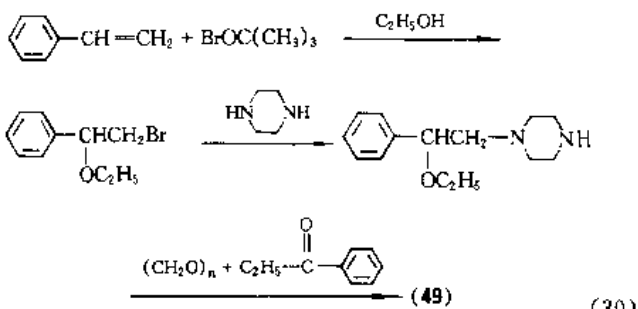
2.2.6. 哌嗪衍生物

2.2.6.1. 依普拉酮 依普拉酮(双苯哌丙酮, eprazinone) [10402-90-1] (49), $C_{24}H_{32}N_2O_2$, 分子量 380.53。3-[4-(2-乙氧基-2-苯乙基)-1-哌嗪基]-2-甲基-1-苯基-1-丙酮{3-[4-(2-ethoxy-2-phenylethyl)-1-piperazinyl]-2-methyl-1-phenyl-1-propanone}。商品名易咳嗽, Eftapan, Mucitux, Resplen。白色或带有奶白色的粉末,无臭,味苦,熔点 160℃。二盐酸盐[10402-52-6], $C_{24}H_{34}N_2O_2Cl_2$, 分子量 453.46, 熔点 192~196℃ (分解), 易溶于热水, 不易溶于冷水, 微溶于乙醇, 几不溶于丙酮、乙醚。



(49)

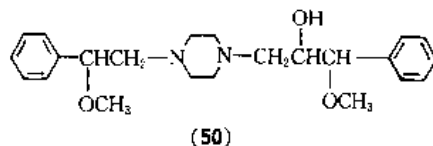
在乙醇中,苯乙烯(styrene)与叔丁基次溴酸盐(*tert*-butylhypobromite)反应生成溴化乙氧基苯乙烷(2-ethoxy-2-phenylethylbromide),后者与苯基乙基甲酮(propiophenone)和多聚甲醛(paraformaldehyde)发生曼尼期反应(Mannich reaction)而生成^[40],如式(30)所示。



(30)

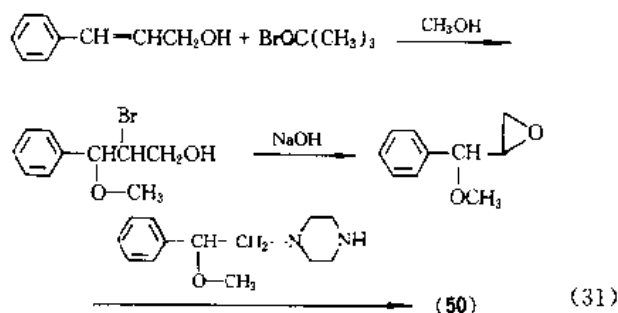
与可待因一样能抑制咳嗽中枢,此外还有局部麻醉作用和抗过敏作用,尚有显著的祛痰作用,但无可待因所具有的抑制肠蠕动的作用。临床镇咳效果与可待因相近或稍逊,但是本品能使痰中的酸性粘多糖纤维断裂,降低痰液的粘稠度而产生祛痰作用,故尤适用于慢性气管炎时的镇咳祛痰,疗效甚佳,且不良反应少见,偶见头昏、口干、胃部不适、恶心等。

2.2.6.2. 齐培丙醇 齐培丙醇(双苯哌丙醇, zipeprol) [34758-83-3] (50), $C_{28}H_{32}N_2O_3$, 分子量 384.52。4-(2-甲氧基-2-苯乙基)- α -(甲氧基苯甲基)-1-哌嗪乙醇[4-(2-methoxy-2-phenylethyl)- α -(methoxy phenyl-methyl)-1-piperazine ethanol]。商品名 Mirsol, Respi-
lene。白色结晶或结晶性粉末,无臭,微苦,熔点 83℃。
二盐酸盐[34758-84-4], $C_{28}H_{34}N_2O_3Cl_2$, 分子量 457.45, 熔点 231℃, 易溶于水、甲醇。



(50)

由 3-苯基烯丙醇(3-phenylallyl alcohol)在甲醇中与叔丁基次溴酸反应生成 2-溴-3-甲氧基苯丙醇,后者在氢氧化钠存在的条件下,转变为甲氧基苯基环氧乙基甲烷,再与 2-甲氧基-2-苯乙基哌嗪反应而制成^[41],如式(31)所示。

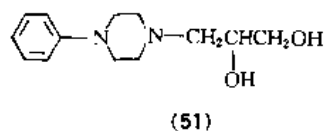


(50)

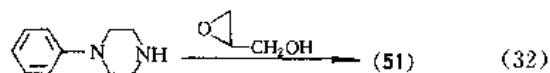
(31)

本品能抑制咳嗽中枢,其镇咳作用相当于或优于右美沙芬,但不及可待因。本品尚有显著的局麻作用和支气管舒张作用以及轻微的抗组胺和抗胆碱作用,体外试验有粘痰液化作用,使痰液粘度下降和脱氧核糖核酸性粘多糖纤维分解。临床镇咳效果甚佳,且无明显的不良反应。

2.2.6.3. 羟苯哌嗪 羟苯哌嗪(dropropizine) [17692-31-8] (51), $C_{13}H_{20}N_2O_2$, 分子量 236.3。1-苯基-4-(2,3-二羟基丙基)哌嗪[1-phenyl-4-(2,3-dihydroxypropyl)piperazine]。商品名 Catapex, Ribex, Larylin。熔点 105℃。盐酸盐 $C_{13}H_{21}N_2O_2Cl$, 分子量 272.78, 熔点 142℃。



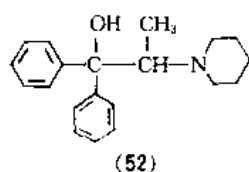
由 *N*-苯基哌嗪 (*N*-phenylpiperazine) 与环氧乙基甲醇 (oxiranylmethanol) 反应而制成^[42], 如式 (32) 所示。



本品是中枢性非成瘾性镇痛药, 其止咳效果与可待因相似, 而毒性很低, 尚能松弛支气管平滑肌改善肺的通气功能, 较大剂量时有镇静作用, 不良反应可见嗜睡等。

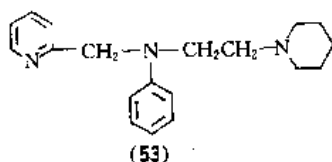
2.2.7. 哌啶衍生物

2.2.7.1. 二苯帕诺 二苯帕诺 (苯哌丙醇, diphepanol) [510-07-6] (52), $C_{20}H_{24}NO$, 分子量 294.42。1,1-二苯基-2-哌啶基-1-丙醇 (1,1-diphenyl-2-piperidinepropanol 1)。

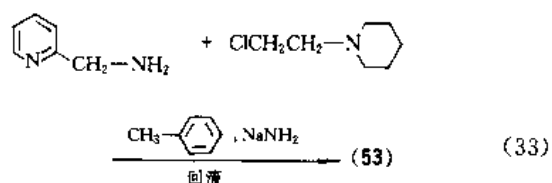


能选择性地抑制咳嗽中枢, 无镇痛、镇静作用, 对呼吸的影响甚微, 不抑制肠蠕动, 11 眼毒性极低。

2.2.7.2. 吡考哌林 吡考哌林 (吡啶乙胺, picoperine, picoperidine) [21755-66-8] (53), $C_{19}H_{25}N_3$, 分子量 295.43。 *N*-苯基-*N*-(2-吡啶甲基)-*N*-2-哌啶乙基胺 [*N*-phenyl-*N*-(2-pyridylmethyl)-*N*-2-piperidinoethylamine]。商品名 Coben。白色结晶或结晶性粉末, 无臭, 味苦。盐酸盐熔点 194~198℃ (分解)。易溶于水、乙醇、氯仿, 难溶于丙酮、苯。

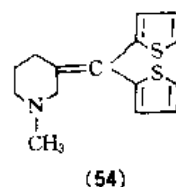


合成反应^[43]如式 (33) 所示。

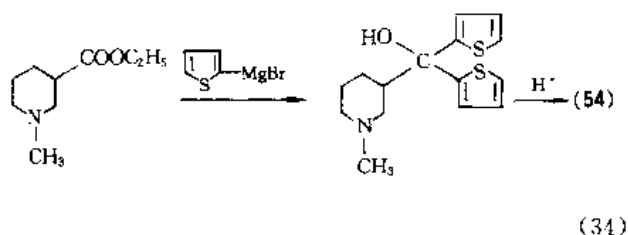


本品抑制咳嗽中枢, 镇咳作用与可待因相等, 对呼吸中枢无影响, 对肠蠕动的抑制作用较可待因小, 因而便秘作用较可待因为轻, 此外尚有支气管解痉作用和抗组胺作用。对于咳疗效尤为显著, 且无成瘾性, 适用于感冒、支气管炎、咽喉炎、肺炎、肺结核等的咳嗽。不良反应可见食欲不振、恶心、便秘、头痛等。

2.2.7.3. 替培啶 替培啶 (双噻哌啶, tipepidine) [5169-78-8] (54), $C_{15}H_{17}NS_2$, 分子量 275.45。3-(2,2-二噻吩基亚甲基)-1-甲基哌啶 [3-(di-2-thienylmethylene)-1-methylpiperidine]。商品名安嗽灵, 必嗽定, 阿斯维林, Asverin, Sotal。淡黄色结晶性粉末, 无臭, 微苦, 熔点 64~65℃。一水柠檬酸盐 [5169-77-7], $C_{21}H_{25}NO_7S_2 \cdot H_2O$, 分子量 485.58, 熔点 138~139℃。2-(4-羟基苯甲酰) 苯甲酸盐 [31139-87-4], $C_{23}H_{27}NO_4S_2$, 分子量 517.67, 熔点 187~190℃, 难溶于水和乙醇, 易溶于冰醋酸。

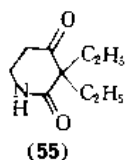


用 1-甲基-3-哌啶羧酸乙酯 (ethyl 1-methyl-3-piperidinecarboxylate) 与溴化 2-噻吩基镁 (2-thienylmagnesium bromide) 发生格利雅反应, 生成 3-(2,2-二噻吩基亚甲基)-1-甲基哌啶, 其甲醇部分再经酸法脱水生成替培啶^[44], 如式 (34) 所示。



本品抑制咳嗽中枢, 镇咳作用较强, 以后发现其祛痰作用比镇咳作用更突出, 能使痰液变稀, 易于咳出, 其祛痰作用是由于兴奋迷走神经, 从而使支气管分泌增多, 尚可促进气道纤毛的运动。本品毒性甚低, 无耐受性和成瘾性, 可长期服用, 临床上主要用于治疗急慢性支气管炎、肺炎、肺结核等的咳嗽。可有食欲不振、胃部不适、便秘等胃肠道反应和头晕、嗜睡、皮肤瘙痒等。

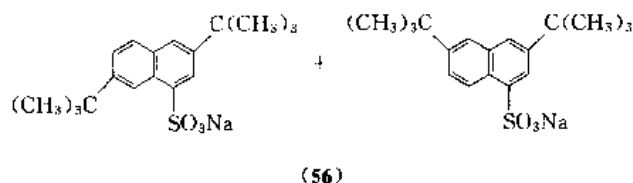
2.2.7.4. 地海哌酮 地海哌酮 (乙哌双酮, dihyprylone, piperidone) [77-03-2] (55), $C_9H_{15}NO_2$, 分子量 169.22。3,3-二乙基-2,4-二氧哌啶 (3,3-diethyl-2,4-dioxopiperidine)。商品名 Sedulon。结晶, 熔点 102~107℃, 易溶于水、乙醇、氯仿。



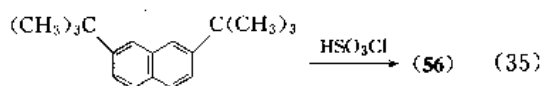
为中枢性镇咳药,尚有镇静作用。虽有商品药物,但临床应用不多。

2.2.8. 其他化合物

2.2.8.1. 地布酸钠 地布酸钠(双丁苯磺钠, sodium dibunate)[14992-59-7](56), 3,7-和 3,6-二叔丁基-1-萘磺酸钠的混合物(a mixture of the sodium salt of 3,7-and 3,6-di *tert*-butyl-1-naphthalenesulfonic acid)。地布酸(dibunate), $C_{18}H_{24}O_3S$, 分子量 319.45。商品名咳宁, Becantex, Bechisan, Keuten。白色或微黄色结晶,味极苦,微有潮解性,熔点 158°C 。其钠盐 $C_{18}H_{23}O_3SNa \cdot H_2O$, 分子量 360.46, 熔点 300°C (分解), 微溶于冷水, 易溶于热水, 可溶于甲醇, 略溶于乙醇。

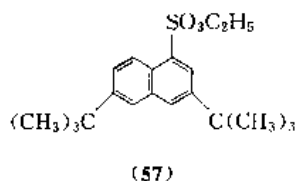


由二叔丁基萘(2,7-di-*tert*-butylnaphthalene)被氯磺酸(chlorosulfuric acid)磺化而成,在反应过程中,一个叔丁基团部分发生重新排列^[45]。如式(35)所示。



能抑制咳嗽中枢,还能抑制咳嗽冲动的传入途径,镇咳作用为可待因的 1.5 倍,而毒性为可待因的 1/2 以下,尚有祛痰作用,适用于感冒、支气管炎、百日咳等引起的咳嗽以及咳嗽多痰者,无成瘾性。可见腹泻、呕吐、食欲不振等不良反应。

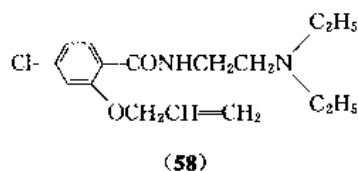
2.2.8.2. 地布酸乙酯 地布酸乙酯(双丁萘磺乙酯, ethyl dibunate)[5560-69-0](57), $C_{20}H_{28}O_3S$, 分子量 348.5, 3,6-二叔丁基-1-萘磺酸乙酯(ethyl 3,6-di-*tert*-butyl-1-naphthalenesulfonate)。商品名 Neodyne。结晶,熔点 $138\sim 139^{\circ}\text{C}$ 。



本品是 3,6-叔丁基-1-萘磺酸的乙酯^[45],镇咳作用原

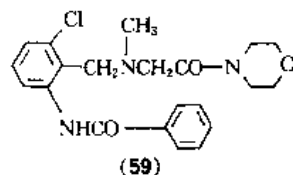
理与地布酸钠相似,但毒性极低,除作用于中枢外,尚能抑制咳嗽反射的传入途径,适用于感冒、支气管炎等引起的咳嗽。

2.2.8.3. 阿洛拉胺 阿洛拉胺(alloclamide)[5486-77-1](58), $C_{18}H_{23}N_2O_2Cl$, 分子量 310.28。2-烯丙氧基-4-氯-*N*-[2-(二乙氨基)乙基]苯甲酰胺(2-allyloxy-4-chloro-*N*-[2-(diethylamino)ethyl]benzamide)。白色粉末,无臭,味苦,熔点 $125\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。易溶于水、乙醇和氯仿,不溶于乙醚和苯。

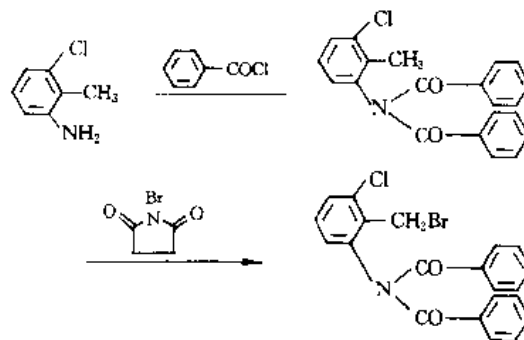


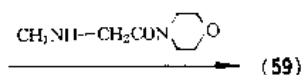
有较强的镇咳作用,相当于那可丁的 16 倍,右美沙芬的 1.2 倍,无成瘾性,对肠蠕动的抑制很弱,适用于上呼吸道感染、急性慢性支气管炎、支气管扩张、肺炎、肺结核等的咳嗽症状,特别是对上呼吸道感染的干咳效果显著。可有嗜睡、头晕、头痛、腹痛、便秘等不良反应。

2.2.8.4. 福米诺苯 福米诺苯(胺酰苯吗啉, fominoben)[18053-31-1](59), $C_{21}H_{24}N_2O_3Cl$, 分子量 401.89。3'-氯-β-[*N*-甲基-*N*-(吗啉羰基)甲基]氨基甲基]苯羧苯胺(3'-chloro-β-[*N*-methyl-*N*-(morpholinocarbonyl)methyl]aminomethyl]benzanilide)。为结晶,熔点 $122\sim 123^{\circ}\text{C}$ 。盐酸盐[18053-32-2], 分子量 438.36, 熔点 $206\sim 208^{\circ}\text{C}$ (分解), 易溶于水。



由 3-氯-2-甲基苯胺(3-chloro-2-methylaniline)被苯甲酰氯(benzoyl chloride)酰化成 3-氯-2-甲基-*N,N*-二苯甲酰苯胺(3-chloro-2-methyl-*N,N*-dibenzoylaniline), 后者上的甲基又被 *N*-溴丁二酰亚胺(*N*-bromosuccinimide)溴化,再与肌氨酰吗啉(sarcosine morpholide)缩合,并脱掉一个苯甲酰基最后生成福米诺苯^[46],如式(36)所示。

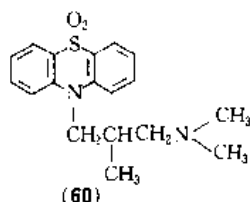




(36)

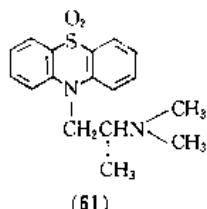
为强效镇咳药,其镇咳作用通过抑制咳嗽中枢而产生,疗效与可待因相仿,其特点是在抑制咳嗽中枢的同时,具有兴奋呼吸中枢的作用,能对抗吗啡的呼吸抑制作用。适用于各种原因引起的慢性咳嗽时的呼吸困难、慢性气管炎和肺气肿,对小儿顽固性百日咳,其作用较二氧可待因快,本品毒性低,长期服用耐受性好,无成瘾性,不良反应少见。

2.2.8.5. 奥索马嗪 奥索马嗪(胺甲氧吩嗪,oxo-memazine) [3689-50-7] (60), $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, 分子量 330.44。10-(3-二甲氨基-2-甲基丙基)吩嗪-S,S-二氧化物 [10-(3-dimethylamino-2-methylpropyl) phenothiazine-S,S-dioxide]。商品名咳散净, Doxergen, Dysedon。熔点 115℃。其盐酸盐 $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$, 为结晶, 熔点 250℃。



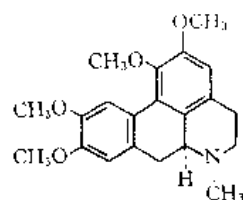
抑制咳嗽中枢,镇咳强度比可待因和异丙苯戊腈强许多倍,治疗指数为可待因的10倍,并有很强的抗组胺作用以及抗炎和局部麻醉作用。临床应用时其镇咳作用与可待因相似,适用于急慢性气管炎的咳嗽,尚有一定的止喘作用。不良反应主要为嗜睡,偶见咽干、轻度头痛等。

2.2.8.6. 二氧丙嗪 二氧丙嗪(dioxo-promethazin) [13754-56-8] (61), $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, 分子量 316.42。10-(2-二甲氨基-2-甲基乙基)吩嗪-S,S-二氧化物 [10-(2-dimethylamino-2-methylethyl) phenothiazine-S,S-dioxide]。商品名克咳敏, Prothanon。白色或微黄色结晶粉末,味极苦,易溶于水,微溶于乙醇。



有较强的镇咳作用,作用强于可待因,也有组胺 H_1 受体阻断作用,还有一定的抗炎作用,主要用于急慢性支气管炎和其他原因引起的咳嗽,无成瘾性。不良反应较微,一般为困倦、思睡、头晕、精神不振等。

2.2.8.7. 四甲阿卜啡 四甲阿卜啡(glaucine) [475-81-0] (62), $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_4$, 分子量 355.42。1,2,9,10-四甲氧基阿卜啡(1,2,9,10-tetramethoxyaporphine)。白色或乳白色结晶性粉末,d-型熔点 120℃, $[\alpha]_D^{25} +115^\circ$ (c=3, 乙醇)。溶于内酮、氯仿、乙醇,不溶于水和苯。其盐酸盐三水合物 $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 为针状结晶,熔点(无水物) 232℃,易溶于水、乙醇、氯仿。



本品为罂粟科植物(*Glaucium flavum* Crantz.)中分离制得的生物碱。为中枢性非成瘾性镇咳药,兼有解痉和降血压作用,镇咳效果优于可待因,作用维持时间也较长,适用于各种原因引起的咳嗽。偶有头晕、恶心和血压轻度下降等反应。

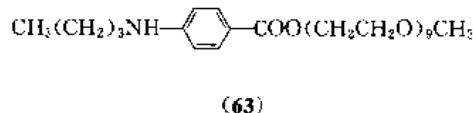
2.3. 末梢性镇咳药

不直接抑制咳嗽中枢而是抑制咳嗽反射中其他环节,如抑制感受器、传入神经或传出神经产生镇咳作用的药物,均属末梢性镇咳药。

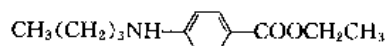
末梢性镇咳药按其作用特点又可以分为三类,即局部麻醉性镇咳药、支气管解痉性镇咳药和粘膜保护性镇咳药。

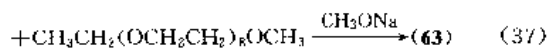
2.3.1. 局部麻醉性镇咳药

2.3.1.1. 苯佐那酯 苯佐那酯(benzonatate) [104-31-4] (63), $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{NO}_4$, 分子量 603.73。对丁氨基苯甲酸- ω -O-甲基壬乙二醇酯(*p*-butylaminobenzoic acid ω -O-methylnonaethyleneglycol ester)。商品名退嗽, Tessalon, Ventussin。淡黄色粘稠液体,味微麻,溶于水而不溶于热水,可溶于大部分有机溶剂中。



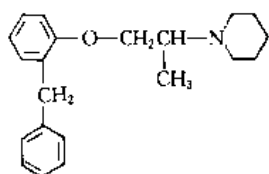
在甲醇钠(sodium methoxide)的催化下,4-丁氨基苯甲酸乙酯(ethyl 4-butylaminobenzoate)被壬乙二醇甲醚(nonaethyleneglycol monomethyl ether)经酯基转移作用而制得^[47]。如式(37)所示。





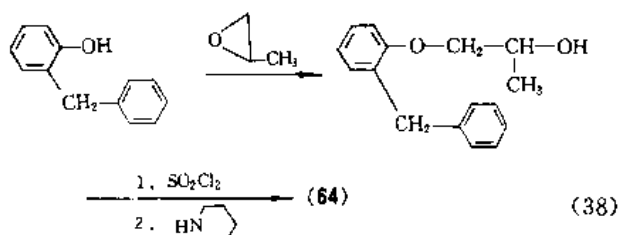
本品有较强的局部麻醉作用,能选择性地作用于肺牵张感受器,抑制肺迷走神经反射,从而抑制咳嗽冲动的传导产生镇咳作用。本品可能对咳嗽中枢也有一定的抑制作用,但无呼吸抑制作用,对各种咳嗽均有疗效,尤其对刺激性干咳、阵咳、无痰或痰量少的咳嗽疗效较好,但不及可待因。主要用于急性支气管炎、肺癌、肺炎等引起的刺激性干咳、阵咳。服药后有时有轻度嗜睡、头痛及眩晕,偶见皮炎、鼻塞等反应。

2.3.1.2. 苯丙哌林 苯丙哌林(二苯哌丙烷, benproperine) [2156-27-6] (64), $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}$, 分子量 309.43, 1-[2-(2-苄基苯氧基)-1-甲基乙基]哌啶 {1-[2-(2-benzylphenoxy)-1-methylethyl]piperidine}。商品名 Blascorid, Flaveric, Pirexyl。白色结晶粉末,熔点 $159\sim 161^\circ\text{C}$ 。磷酸盐 [3563-76-6], $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$, 分子量 407.45, 熔点 $150\sim 152^\circ\text{C}$, 较易溶于甲醇、乙酸,几乎不溶于乙醇。



(64)

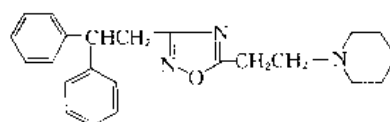
由 2-苄基苯酚 (2-benzylphenol) 与 1,2-环氧丙烷 (1,2-propylene oxide) 反应转变为 1-(2-苄基苯氧基)-2-丙醇 [1-(2-benzylphenoxy)-2-propanol], 后者的羟基被氯取代,最后被哌啶基团取代而生成苯丙哌林^[48],如式 (38) 所示。



(38)

其作用主要是阻断肺-肺膜牵张感受器引起的迷走神经反射而产生镇咳作用,镇咳效果较强。此外尚有罂粟碱样的平滑肌解痉作用。适用于各种原因引起的咳嗽。不良反应可有眩晕、嗜睡、胸闷等。

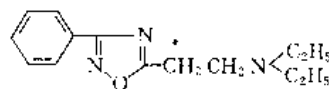
2.3.1.3. 普诺地嗪 普诺地嗪(哌乙噻唑, prenoxdiazine) (65), $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$, 分子量 361.49, 1-[2-[3-(2,2-二苯乙基)-1,2,4-噁二唑-5-基]乙基]哌啶 (1-[2-[3-(2,2-diphenylethyl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]ethyl]piperidine)。商品名 Libexin, Tibexin, Varoxil。白色或近白色结晶粉末。盐酸盐 [982-43-4], 熔点 $192\sim 193^\circ\text{C}$, 可溶于乙醇。



(65)

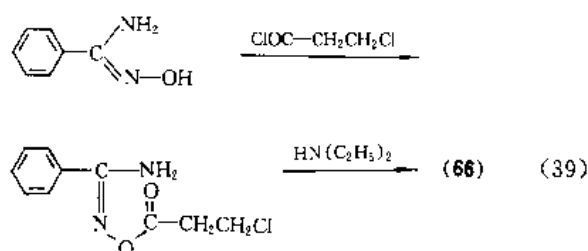
其镇咳作用可能是由于其局部麻醉作用和解痉作用,对慢性支气管炎尚有消炎作用。无呼吸抑制作用,也无成瘾性。镇咳效果与可待因相近,适用于上呼吸道感染、急慢性气管炎、支气管肺炎、哮喘及肺气肿时作镇咳药,也可与阿托品并用于气管镜检。由于本品对口腔粘膜有局麻作用,故其片剂应吞服,不宜嚼碎。

2.3.1.4. 奥索拉明 奥索拉明(胺乙噻唑, oxolamine) [959-14-8] (66), $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, 分子量 245.32, 5-(2-二乙氨基乙基)-3-苯基-1,2,4-噁二唑 [5-(2-diethylaminoethyl)-3-phenyl-1,2,4-oxadiazole]。商品名 Bre-do, Broncatar, Perebron。微小结晶性粉末,无臭,略有酸味,熔点 127°C 。盐酸盐 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{OCl}$, 分子量 281.79, 熔点 $153\sim 154^\circ\text{C}$ 。柠檬酸盐 [1949-20-8], $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_8$, 分子量 437.85, 熔点 $141\sim 142^\circ\text{C}$, 微溶于水、稀乙醇,不溶于氯仿和乙醚。



(66)

由苄胺肟 (benzamidoxime) 被 3-氯丙酰氯 (3-chloropropionyl chloride) 酰化,接着再环化,并与二乙胺缩合而成^[49]。如式 (39) 所示。



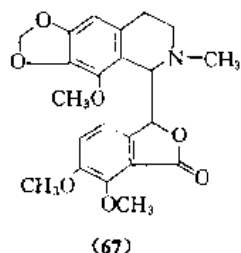
(39)

本品主要通过抑制肺及支气管的咳嗽感受器,也可能抑制咳嗽中枢而起镇咳作用,尚有类似阿司匹林的解热消炎作用。无成瘾性和耐受性。临床镇咳效果比可待因稍弱,特别适用于支气管炎引起的咳嗽。偶可出现一些胃肠道反应。

2.3.2. 支气管解痉性镇咳药

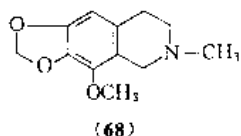
2.3.2.1. 那可丁 那可丁 (noscapine, narcotine) [128-62-1] (67), $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_7$, 分子量 413.43, 1- α -2-甲基-8-甲氧基-6,7-甲烯二氧基-1-(6,7-二甲氧基-3-苯并咪唑

酮基)-1,2,3,4-四氢异喹啉 [*l*- α -2-methyl-8-methoxy-6,7-methylenedioxy-1 (6,7-dimethoxy-3-phthalidyl) 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline]。商品名 Capval, Lyobex, Narcotussin, Tusscapine。白色结晶或结晶粉末,无臭,无味,熔点 176℃,不溶于水,微溶于乙醇、乙醚,可溶于丙酮、苯,易溶于氯仿,也可溶于热的柠檬酸水溶液中。一水盐酸盐 [912-60 7], $C_{22}H_{24}NO_7Cl \cdot H_2O$, 分子量 467.9, 熔点 200℃ (分解), 可溶于水和乙醇,易溶于氯仿和甲醇,微溶于丙酮,不溶于乙醚。



本品为阿片所含的生物碱之一,含量约为 6%。本品通过解除支气管平滑肌痉挛而产生镇咳效果,镇咳作用与可待因相当,无成瘾性,并有一定的呼吸中枢兴奋作用。可有微弱的嗜睡、头痛、恶心等不良反应。

2.3.2.2. 氧化可待宁 氢化可待宁 (hydrocotar nine) [550-10-7] (68), $C_{12}H_{15}NO_3$, 分子量 237.25。5,6,7,8-四氢-4-甲氧基-6-甲基-1,3-二氧并[4,5-*g*]异喹啉 (5,6,7,8-tetrahydro-4-methoxy-6-methyl-1,3-dioxo- [4,5-*g*] isoquinoline)。一水盐酸盐为白色至微黄色结晶或结晶性粉末,无臭,味苦,熔点 54~57℃,易溶于水,微溶于乙醇,几不溶于乙醚。



本品为阿片所含的生物碱之一,镇咳作用与那可丁相似,尚有镇痛作用,对呼吸有抑制作用,也有文献报道其药理作用与可待因相似,主要用于干咳。

2.3.3. 粘膜保护性镇咳药

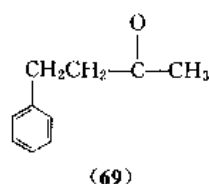
2.3.3.1. 甘草流浸膏 甘草流浸膏,系豆科植物甘草 (*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.) 的干燥根和根茎经渗漉法制取而得,含甘草酸 7% (g/100ml) 以上,含醇量为 20~25%。所含甘草甜素,主要系甘草酸的钾盐和钙盐,是甘草的甜味成分,水解后生成甘草次酸,后者为甘草的主要有效成分。服用后覆盖在发炎的咽部,对粘膜起保护作用,可减少局部感觉神经末梢所受的刺激,从而产生一定的镇咳作用,单独服用时镇咳效果微弱,多与其他镇咳祛痰药制成复方制剂如复方甘草合剂 (棕色合剂)、复方甘草片等,可用于干咳和支气管炎引起的咳嗽。

2.4. 其他有止咳作用的植物药有效成分

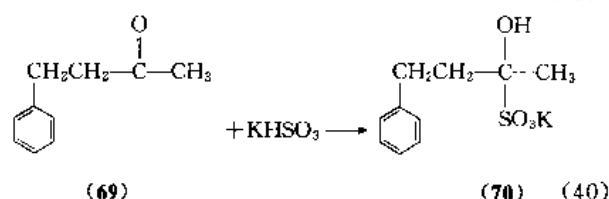
中国人民用中草药治疗感冒和慢性支气管炎已有千百年的历史,很多植物药都有显著的镇咳疗效。近几十年来,中国的药物工作者对有镇咳作用的植物药作了大量研究,对重点药物进行了药理筛选、化学提取、结构测定等一系列工作,有些植物药的有效成分如苄基丙酮、杜鹃酮、矮茶素、咳宁醇等经临床试用,有较好疗效。

2.4.1. 苄基丙酮

苄基丙酮 (benzylacetone) (69), $C_{10}H_{12}O$, 分子量 148.20。4-苯基-2-丁酮 (4-phenyl-2-butanone)。沸点 235℃。



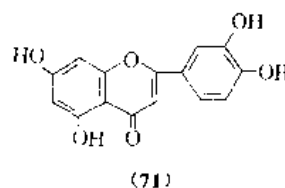
本品与亚硫酸氢钾反应形成的加成化合物为止咳酮 (70), $C_{10}H_{13}O_4SK$, 分子量 268.37, 如式 (40) 所示。为白色有光泽的鳞状结晶,微臭,味辛辣,熔点 126~129℃,可溶于水,微溶于乙醇,几乎不溶于乙醚、氯仿。



本品来自杜鹃花科植物黄花杜鹃 (*Rhododendron anthopogonoides* Maxim.) 的挥发油^[50]。有明显的止咳作用,初步证明为中枢性镇咳药,对呼吸中枢无抑制作用,尚有一定的镇静和祛痰作用,对上呼吸道感染和急性支气管炎的止咳作用疗效显著^[51,52]。个别病例有口干、胃肠不适、胸闷、头晕等反应,严重肝损害者慎用。

2.4.2. 木犀草素

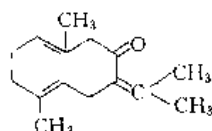
木犀草素 (luteolin, cyanidenon, digitoflavone) [491-70-3] (71), $C_{15}H_{10}O_6$, 分子量 286.24。2-(3,4-二羟基苯基)-5,7-二羟基-4*H*-1-苯并吡喃-4-酮 [2-(3,4-dihydroxy phenyl)-5,7-dihydroxy-4*H*-1-benzopyran-4-one]。其一水合物为黄色针状结晶 (乙醇), 熔点 328~330℃ (分解)。高真空下升华。微溶于水,可溶于碱性溶液。



本品为唇形科植物白毛夏枯草(筋骨草)(*Ajuga decumbens* Thunb.)的主要有效成分。有中枢止咳作用,可用于慢性气管炎等。不良反应可见口干、恶心、胃不适、头晕等。

2.4.3. 杜鹃酮

杜鹃酮(吉马酮,germacrone) [6902-91-6](72), $C_{14}H_{22}O$,分子量 206.32。3,4,7-环癸二烯-1-酮,3,7-二甲基-10-(甲基亚乙基),(*E,E*)-[3,7-cyclodecadien-1-one,3,7-dimethyl-10-(methyl ethylidene)-,(*E,E*)-]。熔点 56~57℃。

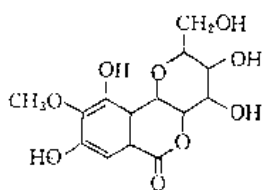


(72)

本品是从杜鹃花科植物兴安杜鹃(*Rhododendron dauricum* L.)分离而得的镇咳有效成分^[53]。有中枢性镇咳作用,小鼠口服 5mg 与可待因 2mg 的镇咳作用相当^[50,54]。此外,本品还有平喘作用^[53]。

2.4.4. 矮地茶

矮地茶(岩白菜素,虎耳草素,bergenin)[477-90-7](73), $C_{14}H_{16}O_5$,分子量 328.27。3,4,4a,10b-四氢-3,4,8,10-四羟基-2-(羟甲基)-9-甲氧基吡喃醇[3,2-c][2]苯并吡喃-6(2H)-酮(3,4,4a,10b-tetrahydro-3,4,8,10-tetrahydroxy-2-(hydroxymethyl)-9-methoxy-pyranol[3,2-c][2]benzopyran-6(2H)-one)。无色针状结晶,无水物熔点 238℃,易溶于水,溶于乙醇;一水合物熔点 140℃,微溶于水,易溶于乙醇。



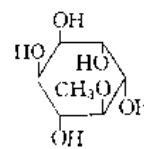
(73)

本品从虎耳草科植物岩白菜(*Bergenia purpurascens* (Hook. f. et Thoms.) Engl.)全草等植物中提取^[55]。有中枢性镇咳作用,临床应用本品 125mg 的镇咳效果与 25mg 的喷托维林相当,逊于 20mg 的可待因,尚有一定的祛痰作用,适用于慢性气管炎^[56]。有轻微的腹泻、头痛等不良反应。

2.4.5. 松醇

松醇(咳宁醇,pinitol, pinit)[3595-00-0](74),

$C_7H_{14}O_6$,分子量 194.48。3-甲氧基肌醇(3-methoxy-inositol)。白色颗粒状结晶(甲醇),味甜,熔点 186~188℃,易溶于水,可溶于乙醇,不溶于丙酮、乙醚。

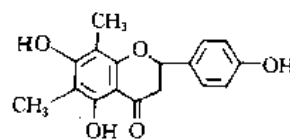


(74)

从松科植物唐松(*Pinus lambertiana* Dougl.)心材、豆科植物夜关门(*Lespedeza cuneata* G. Don)根等^[57]中提出松醇。镇咳作用优于喷托维林,尚有祛痰作用,适用于慢性气管炎等引起的咳嗽^[57]。

2.4.6. 杜鹃素

杜鹃素(法尔杜鹃素,farrerol) [24211-30-1](75), $C_{17}H_{16}O_6$,分子量 300.30。4H-1-苯并吡喃-4-酮,2,3-二氢-5,7-二羟基-2-(4-羟苯基)-6,8-二甲基,(*S*)-[4H-1-benzopyran-4-one, 2,3-dihydro-5,7-dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)-6,8-dimethyl-,(*S*)-]。淡黄色长方形片状结晶,熔点 229~232℃,易溶于甲醇、乙醚和稀碱液,难溶于水。



(75)

本品是从杜鹃花科植物兴安杜鹃(*Rhododendron dauricum* L.)的叶中分离而得的有效成分^[58]。有止咳作用,祛痰作用明显^[59,60]。

参考文献

- [1] Yale, H. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3710 (1950).
- [2] Bord, E. M. et al., *Applied Therapeutics*, **9**, 55 (1967).
- [3] Martin, T. A. et al., *J. Org. Chem.*, **30**, 2839 (1965).
- [4] Bergmann, M. et al., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **63**, 987 (1930).
- [5] Armstrong, M. D., Lewis, J. D., *J. Org. Chem.*, **16**, 749 (1951).
- [6] Schramm, C. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6231 (1955).
- [7] Keck, J., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **662**, 171 (1963).
- [8] Keck, J., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **707**, 107 (1967).
- [9] Allegra, L. et al., *Respiration*, **57**(suppl), 1~67 (1987).
- [10] Lindberg, U., *Biochemistry*, **6**, 335 (1967).
- [11] Heinrichson, R. L., Kezdy, F. J., *Methods in Enzymology*, **45**, 740 (1976).

- [12] Schwyzer, J., "Die Fabrikation pharmazeutischer u. Cernischtechnische Produkte", S. 389, Springer, Berlin, 1931.
- [13] Baizer, E., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **39**, 581(1950).
- [14] Stein, A., *Pharmazie*, **10**, 180(1955).
- [15] Skita, Frank, *Ber.*, **44**, 2862(1911).
- [16] Small et al., *J. Org. Chem.*, **3**, 204(1938).
- [17] DE 623821(1935), Metzger, H. (Knoll AG).
- [18] Chabrier, P. et al., *Ann. Pharm. Fr.*, **8**, 261(1950).
- [19] US 2619485 (1952), Chabrier, P. et al. (Laboratories Dausse).
- [20] Shnider, O., Grussner, A., *Helv. Chem. Acta.*, **169**, 1063 (1959).
- [21] Murakamu, M. et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 1706 (1972).
- [22] Backmuhl, M. V., Echart, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **561**, 52(1948).
- [23] Trendelenburg, U., *Acta. Physiol. Scand.*, **21**, 174 (1950).
- [24] Bickerman, H. A. et al., *Clin. Pharmacol. Ther.*, **1**, 180 (1960).
- [25] US 2421714 (1947), Rieveschl, G. Jr. (Parke, Davis Co.).
- [26] DE 1083277 (1960), Henecka, Lorenz (Farbenfabriken Bayer).
- [27] GB 898010(1962); US 3121087(1964), Berg(Thomae).
- [28] US 2934557(1960), Stuhmer, Funke(Kali Chemie).
- [29] Pohland, A. et al., *J. Org. Chem.*, **28**, 2483(1963).
- [30] CH 234452(1945), (J. R. Geigg AG).
- [31] GB 753779 (1956), Morren, H. G.; CA, **51**, 7443d (1957).
- [32] Petrow, V., *J. Pharm. Pharmacol.*, **10**, 40(1958).
- [33] US 2885404(1959), Patrow, V. et al. (Brit. Drug House Ltd.).
- [34] DE 1151515 (1963), (Hommel, A. G.); CA, **60**, 462h (1964).
- [35] US 2778824(1957), Seemann, C. V. (Am. Home Prod. Co.).
- [36] Schuler, W. A. et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **673**, 102(1964).
- [37] CH 291375 (1953), Di Paco, Tauro (AG Hommel's Haematogen).
- [38] Fujie, *Yakugaku Zasshi*, **81**, 693(1961); CA, **55**, 25848f (1961).
- [39] DE 2016770(1971); US 3708482(1973), Lauria, F. (Carle Erba).
- [40] US 3448192(1969), Mauvernay, R. (C. E. R. M.).
- [41] US 3718650(1973), Mauvernay, R. et al. (C. E. R. M.).
- [42] Howell, H. et al., *J. Org. Chem.*, **27**, 1709(1962).
- [43] Miyano, S. et al., *J. Med. Chem.*, **13**, 704(1970).
- [44] *Chem. Abstr.*, **53**, 10214g(1959).
- [45] Menard, M. et al., *Can. J. Chem.*, **39**, 729(1961).
- [46] Kruger, G. et al., *Arzneim Forsch.*, **23**, 290(1973).
- [47] US 2714608; US 2714610(1955), Matter, M. (Ciba).
- [48] GB 914008(1962), (Aktieskabet Pharmacia).
- [49] DE 1097998(1961), (Firma Angelini Francesco); CA, **56**, 11598h(1962).
- [50] 吕义长等, 化学学报, **38**(2), 140(1980).
- [51] 李淑玉等, 药学通报, **15**(5), 7(1980).
- [52] 於毓文等, 药学报, **14**(1), 18(1979).
- [53] 云南省植物研究所等, 中草药通讯, (1), 23(1973).
- [54] 哈尔滨医科大学, 《科研资料汇编(老年慢性气管炎)》, 第一集, 33页, 1971年。
- [55] 湖南省中医药研究所, 中草药通讯, (2), 6(1971).
- [56] 中国医学科学院药物研究所, 中草药通讯, (2), 4(1971).
- [57] 湖南医药工业研究所, 中草药通讯, (1), 16(1972); (3), 19(1972); (1), 49(1975).
- [58] 刘永隆等, 化学学报, **32**(3), 211(1976).
- [59] *Chem. Abstr.*, **88**, 15891g, 110436w, 85995t(1978).
- [60] 中国医学科学院药物研究所药理室气管炎组, 中华医学杂志, **55**, 856(1975).

基本参考文献

1. 上海医药工业研究院主编, 《药品集·第三分集·镇咳、祛痰、平喘药物》, 1~54页, 上海科学技术出版社, 上海, 1979年。
2. 《中国药物大全》编辑委员会编, 《中国药物大全》, 198页, 人民卫生出版社, 北京, 1991年。
3. Lehnert, B. E., Schachter, E. N., "The Pharmacology of Respiratory Care", 1st ed., pp. 214~234, The C. V. Mosby Company, St. Louis, 1980.
4. 国家医药管理局中草药情报中心站编, 《植物药有效成分手册》, 人民卫生出版社, 北京, 1986年。
5. 李家泰主编, 《临床药理学》, 848页, 人民卫生出版社, 北京, 1991年。
6. 《实用药理学》编写组, 《实用药理学》, 283页, 河南人民出版社, 郑州, 1978年。
7. Braga, P. C., *Respiration*, **58**(suppl. 1), 47~51(1987).
8. 李正化主编, 《药物化学》, 第2版, 103页, 人民卫生出版社, 北京, 1989年。
9. Wolff, M. E., "Burger's Medicinal Chemistry", 4th ed., part III, pp. 759~785, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.
10. Budavari, S. et al., "The Merck Index", 11th ed., Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., U. S. A., 1989.

quyang 取 样 Sampling

黄仕永 中国地质大学

1.	概述	239	4.	气体取样	246
1.1.	取样的重要性	239	4.1.	取样点	246
1.2.	术语	239	4.2.	气体流速和温度测量	247
2.	统计抽样	240	4.3.	不含颗粒物的气体	247
2.1.	简单随机抽样	240	4.4.	含颗粒物的气体	248
2.2.	等距抽样	240	5.	液体取样	249
2.3.	分层抽样	241	5.1.	贮罐类容器	249
2.4.	多级抽样	241	5.2.	管道	249
3.	化工取样问题	241	5.3.	开闸水体	250
3.1.	物料的分类	241	6.	固体取样	250
3.2.	散料取样的特点	241	6.1.	天然矿体	250
3.3.	样品量	242	6.2.	不流动物料	251
3.3.1.	均匀物料的样品量	242	6.3.	自由流动物料	251
3.3.2.	偏析物料的样品量	243	6.4.	流动物流	251
3.4.	份样数	244	参考文献	254	
3.5.	样品制备	244	基本参考文献	254	
3.6.	实验室取样	245			

1. 概 述

取样是指为了试验的目的而从较多量的物料中抽取一个适当部分的操作,抽取所得部分称为样品。所抽得的样品必须有充分的代表性,取样费用应最低。

在化工生产中,化学分析的目的是为了鉴定天然矿体的位置、数量、品位,鉴定原料的品级;工艺过程控制;产品质量检验;环境监测等。而取样是化学分析的第一步,有时也是很关键的一步。

1.1. 取样的重要性

假设不存在系统误差,分析结果的总方差 s^2 可简化地看作取样方差 s_s^2 与化学分析方差 s_a^2 的和:

$$s^2 = s_s^2 + s_a^2 \quad (1)$$

在有些条件下,样品随时间、空间的波动性很大,往往难

于获得有充分代表性的样品。而且分析工具远比取样工具精确,分析过程远比取样过程精密。所以式(1)中的 s_a^2 通常低于 s_s^2 ,在有些情况下,分析结果的误差甚至主要来自取样过程。因此,正确选择取样方式和执行取样操作,以及改进取样技术,对于提高分析结果的质量以及化学工业的效益,是极其重要的。反之,如取样失误,将使取样以后的化学分析失去意义,甚至可能产生巨大的浪费。

在 s_0 与 s_s 相比为小量($s_0 < \frac{1}{3}s_s$)的情况,式(1)中的分析方差项可以忽略,此时 $s = s_s$ 。以下论述中均假定为这种情况,故不再将二者加以区别,而径用同一符号 s 代表分析结果标准偏差或取样标准偏差。

1.2. 术语^[1,2]

按汉语拼音顺序。

层 strata 根据被研究的特性的区别将批划分成的几个段。

抽样(统) sampling 随机抽取或组成样本的过程。

抽样单位(统) sampling unit 为抽样的目的,取自总体的一个个体或在多级抽样中的一组个体。

大样 gross sample 份样的集合。

单采样 grab sample 从流动的颗粒物料或流体中收集的不连续样品。

段 segment 从批中特别划定的一个实际的或想象的部分。

份样 increment 从批的一个部分中一次抽取的一定数量的物料。

复合样 composite 由两个或多个份样构成的样品。

个体(统) individual 可以对其进行一系列观测的一件物体或一定数量的物料。

均匀性 homogeneity 一种性质或一种物质在物料中的随机分布程度。均匀性与所考虑的子样量有关。

批 lot 在同一条件下生产或制成的一定数量的物料。

取样 sampling 为了试验的目的而从批中抽取样品的过程。

散料 bulk material 指连续松散的不易区分个体或抽样单位的材料。

实验室样 laboratory sample 准备送交实验室试验的样品。

试验样 test portion 从实验室样取出的准备试验的那一部分样品。

缩减 reduction 从一个样品制备一个或多个子样的过程。

样本(统) sample 取自总体的一个或多个个体,用于提供关于总体的信息,并作为可能作出对总体(或产生总体的过程)的某种判定的基础。

样本大小(统) sample size 样本中所包含的抽样单位数目。

样品 sample 份样、复合样、大样、单采样、实验室样、试验样等的总称,也可指任意一者的实体。

样品制备 sample preparation 对于大样进行磨碎、混匀、缩分等必要的程序,将其缩减成实验室样或试验样。

子样 subsample 从样品中取出的一个部分。一个实验室样可能是大样的一个子样,而一个试验样可能是实验室样的一个子样。

子样本(统) subsample 样本的样本。

总体(统) population 所考虑的个体的全体。

2. 统计抽样

统计抽样的目的是从样本的统计量(如均值和标准偏差)求总体参数的估计值。化学分析取样是统计抽样的

一个实际应用,在取样之后将抽取的样品进行化学分析,从所得的数据估计物料批中一个或多个成分的情况。

从统计学标准看,正确的抽样方案必须掌握两个基本原则:保证实现抽样的随机性原则,总体的各个单位都有相等入选机会;保证实现最大的抽样效果原则,在一定的费用条件下做到抽样误差最小,或在给定精确度的要求下,使抽样费用最低。

根据单位产品质量表示方法的不同,抽样检查方案分为计数抽样检查和计量抽样检查^[3,4]。计数抽样检查是根据产品技术标准规定,检验样本的一些属性,统计样本中好、坏的样品数目,或者只计算不合格数(缺陷数),作为批合格与否的依据。计量抽样检查是按规定的抽样方案从批中随机抽取一定数量的单位产品,用测量、试验或其他方法取得它们的质量特征值的大小,与质量要求进行对比,并判断该批产品能否接受的过程。一般,计数抽样检查的测量方法比较简单,检查单位产品的费用较低,但所需样本较大。计量抽样所需样本较小,能提供有关产品质量的更多信息,但要求观察值服从正态分布。当检验费用很高或检验带有破坏性时,采用计量抽样检查有本质上的优越性。化学分析取样即属于这种情况。

最常用的随机抽样,有简单随机抽样、等距抽样、分层抽样和多级抽样等^[5]。

2.1. 简单随机抽样

简单随机抽样(simple random sampling)方式是抽样中最基本也是最简单的方式,它适用于均匀总体,即具有某种特性的单位均匀地分布于总体的各个部分。它是将包含 N 个单位的总体中的全部单位,不加以任何组织和分类,将其中的单位从1至 N 编号,然后利用抽签的方式或根据随机数表随机抽取 n 个单位组成一个样本。这种方式排除一切主观因素,总体中各单位被抽中的可能性完全相同。

简单随机抽样的样本大小 n 可以用下式计算:

$$n = \left(\frac{ts}{E} \right)^2 \quad (2)$$

式中 s ——样本标准偏差;

E ——样本估计值与真值的允差;

t ——概率因子,可从 t 分布表中查出。

2.2. 等距抽样

等距抽样(systematic sampling)方式是将总体中的 N 个单位按照某种次序从1至 N 编号,根据预定抽取的位数 n 选定抽样间距 k ,从第一间距内随机抽取一个单位,然后每隔 k 个单位取一个单位组成一个样本。这种方式只抽取一个随机数,实施容易,节省时间,不易产生差错,而且当等距样本内部各单位间的方差大于整个总体的方差时,它的精确度优于简单随机抽样。但是对于有

周期性变异的总体,要注意避免抽样间距和现象本身有某种周期性重合,否则会引起系统性的影响。

2.3. 分层抽样

分层抽样(stratified sampling)方式是将包含 N 个单位的总体按主要特性的区别分成若干个内部比较相似的层,再从每一层中抽取一个样本,以各层均值的加权均值作为总体均值的估计值。在各层抽取样本单位时,采取简单随机方式,有时也可以采取等距抽样方式。分层抽样方式适于单位较多而各单位之间差异较大、情况比较复杂的总体。这种方式把总体中特性值比较接近的单位归为一组,使各组内的分布比较均匀,因此具有较好的抽样效果。

2.4. 多级抽样

如果总体中的每个单位(初级单位)可以分成许多更小的相似单位(二级单位),从总体中抽出 n 个初级单位后,将被抽中的初级单位内的二级单位全部进行计量往往是不经济的。在这种情况下常采用多级抽样(multi-stage sampling),即将抽取样本的过程分级进行。第一步以初级单位作为抽样单位,抽取由若干初级单位组成的一个初级样本;第二步从每个被抽中的初级单位中抽取包括若干二级单位的一个子样本,组成二级样本。各级中的抽样方式可以相同,也可以不同。化学分析实验通常只使用少量的物料,常采用这种多级抽样;从总体(批)抽取大样,从大样抽取实验室样,从实验室样抽取试验样。

3. 化工取样问题

3.1. 物料的分类

根据存在的状态,化工物料可区别成两类。

(1) 多单位物料 单位之间存在着有形的界限。被研究的物料批分装在桶、袋、瓶、料斗等容器中或捆扎成包、卷等。这些分装单位的外形相同,其中的物料组成基本一致,每个分装单位可以作为抽样单位。这类物料很便于采用简单随机抽样技术,即将批的全部单位编顺序号,利用随机数表抽取号码至达到预定的样本大小,从每个被抽中的单位抽取份样。这些份样可以单独地进行化学分析,也可以合并成一个大样或若干个复合样,经过样品制备程序,制成实验室样,再进行化学分析。

但是,如果不同容器中的物料特性有明显差异,则应按特性差异分层。例如一批装在同样容器中的石油制品,需测定其中的硫含量,预先知道红色标签容器中的硫含量较高,蓝色标签容器中的较低,则将两种标签作为不同的层,采用分层抽样方式,从每个层随机抽取样本单位,可以有更好的效果。

(2) 散料 大多数化工物料都属于此类。它的存在

状态多种多样;颗粒物固体的大堆,存放在车、船、料仓、蓄水池、贮罐、气库中的大宗化学品,运输机、溜槽上的流动颗粒物物流,管道中的流体等,致密的天然矿床也属此类。

散料取样时,往往首先将物料批划分成实际的或想象的抽样单位,例如货车中的矿石可以划分成等面积网格予以编号,液柱可以按深度编号,管道中的流动气体可以按时间编号等。然后根据情况采用不同的方式取样。

3.2. 散料取样的特点

一般,在取样以前对散料的构造并不很了解。但是重要的是要设法得知物料批中层的存在,以及层的位置、大小和外形。流体和粉末物料的构造常常不稳定,大气状况变化使物料批的表层湿度发生波动或使表层氧化。

如果散料可假定为混匀的(即无分层,无偏析,并且已有效地混合),原则上应在整个批中用随机方式选择取样点,在取样操作中要注意份样的平均颗粒组成尽可能地接近取样批的颗粒组成。

如果物料在地上堆成大堆或装在庞大容器内(例如散装货轮或铁路车辆),很难实现随机取样。由于这个原因,最好在物料运动中,即利用装货和卸货的过程取样。那时可以应用适当的取样装置,在随机的时间取样,有时也可以在随机的时间开始,然后在有规律的时间间隔取样。

为了使样品有代表性,良好的取样操作应遵循一条原则:a. 应该从运动中的体系抽取样品,例如粉末物料,应该在形成料堆的过程中从运动的物流中取样,而不是在形成料堆以后再从静止的料堆中取样。b. 应该切取物流的全部截面,而不是只切取部分截面,对于液体体系,这条原则只能在管的出口实行,对于气体体系则不可能。c. 应该在物流中频繁地切取少量样品,而不是不频繁地切取多量样品。

从传送带或管道的固体物流中取样,如果物料不是匀速地流动,在某一瞬间存在于物流的一个横截面段并不具有代表性,那么,正确的方法是切取在给定时间间隔中经过给定的横截面的物流流部分。

对于分层(偏析)物料,需根据已知的或推测的偏析模式,划分成真实的或假想的段(层),然后将每个段(层)划分成真实的或假想的小区,随机选取份样,每层中的份样数应该与层的大小成正比。分层的数目不宜过多,以便从每层都可能选取多数份样,从而可以查知各层之中的变化。

化工取样中经常面临颗粒物料的特殊问题。许多原料、中间体和产品是颗粒物料,液体中可能含有悬浮固体微粒,气体中可能含有悬浮固体微粒和液体雾滴。

固体颗粒物料有流动性,密度和粒度不同的颗粒容易产生偏析(分层),增加取样困难。例如货车中运输的

物料,较细颗粒会下沉至底部,大的颗粒留在上部;用传送带定点卸物料(例如煤),形成堆的过程中产生偏析,较大的块容易顺锥体的边向下滚,小的颗粒容易顺大块的空隙向下渗透,形成细颗粒比较集中的锥形核心。在制造数量以千吨计的大宗物料过程中,粒度分布、外形分布、组成、水分等不可能长期不变,于是在输送至庞大容器中储存时,物料可能形成不同的层。又如气体或液体体系中的颗粒物,由于沉积或漂浮等作用,颗粒物偏析而集中于容器内的特定位置。在管道中流过的含颗粒物气流,当气流方向改变,例如管道转弯或气流绕某障碍物流动时,由于较大颗粒有沿原方向继续运动的趋势,使颗粒物偏离已经改变流向的气流,使管道某侧的颗粒多于另外一侧,甚至在附近的管道壁上沉积。又如一条长而直的水平管中流过的含悬浮颗粒物的液体中,较重的富含金属的颗粒物集中于管道直径的下部,而较轻的含油絮凝物则漂浮于顶部,形成不同的层。

3.3. 样品量

样品需采取足够大的重量,以便足以满足全部试验过程的需要;足以使物料不均匀的影响减至最小。化学分析实验中通常只消耗少量物料,所以主要从后一方面考虑样品量。

3.3.1. 均匀物料的样品量

被研究的物料如果充分均匀,其中粒子呈随机分布,则此物料具有均匀性,此物料称为均匀物料。均匀性确立以后,每个单独样品对于全体都具有代表性。均匀性与样品量和分析方法有关。例如一个分装在 50kg 圆桶中的 10t 物料批,从中抽取若干个 50 kg 圆桶,各桶之间可能存在均匀性,但是如果从桶中不同部位抽取 500g,这个成分的均匀性可能不复存在。经过磨碎和有效混合以后制成的分析样品,在 1g 子样水平某个成分为均匀,在 10mg 子样水平则不一定均匀。具有 2 位有效数字的例行方法认为均匀的样品,对于要求 4 位有效数字的研究,却不一定是均匀的。

上面所说的均匀性仅指某一特性而言。化学成分为均匀的物质,颗粒的形状或粒径可能有差异,某一化学成分为均匀的体系,可能其他的化学成分为不均匀。

最简单的理想体系是由大小、形状和密度都相同的颗粒组成的体系。假设容器中有大量黑球和白球的双成分均匀混合物,混合物中黑球成分的分数为 p 。抽取一个含有 n_p 个球的样本,并计算其中黑球成分的分数 x ,以便估计 p 。根据概率原理可以计算,在不同置信水平 $(1-\alpha)$,使其值 p 位于 $x \pm r$ 的区间,所需的样本球数(颗粒数) n_p (表 1)。所列的 n_p 为最差情况数值,若已知 p 的范围在中间区以外,还应将表列 n_p 除以不同因数计算颗粒数。求出颗粒数以后,再乘以颗粒的体积和密度,即可

以计算样品的最小需要量。

筛号与样品中的球形颗粒数见图 1 所示。从图 1^[6]中可以求得与所需颗粒数相应的不同筛号或粒径的固体样品重量。

表 1 双成分混合物样品所需颗粒数

r	在不同置信水平 $(1-\alpha)$ 的 n_p				颗粒数 = n_p /因数	
	0.90	0.95	0.98	0.99	p	因数
0.1	68	97	136	166	0.2~0.8	1
0.05	269	385	543	661	<0.2 或 >0.8	1.5
0.02	1681	2401	3394	4129	<0.1 或 >0.9	2.7
0.01	6724	9604	13573	16513	<0.05 或 >0.95	5.2

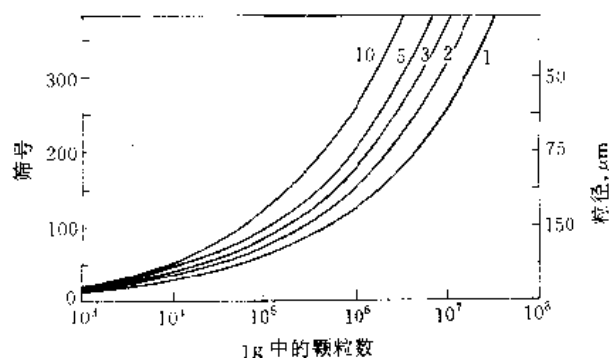


图 1 筛号与 1g 样品中的球形颗粒数
(曲线上数字为颗粒的密度)

从表 1 中看出 n_p 与 r^2 成反比,因此利用表 1 可以估计与更小 r 值相应的 n_p 值。当所求成分要求很小的 r 值时, n_p 就变得非常大。

对于不含颗粒物的气体或液体,或均匀溶液,由于样品内的粒子数即分子数极其庞大,只取极小体积或极少重量就具有充分代表性。

由于下列原因: a. 所关心的成分与一种以上的颗粒有关; b. 颗粒的大小、形状、密度有大的差异; c. 所关心的成分与粒度有相关性; d. 需测定多种成分或性质。因此,实际样品的颗粒数通常应多于表 1 所列的 n_p 。

Benedetti-Pichler^[7,8], 将多组分体系简化地考虑为二组分颗粒物的随机混合物体系,二组分中各含有某待测定成分的不同含量,并提出颗粒数 n_p 可以从下列关系式计算:

$$n_p = \left[\frac{d_1 d_2}{d^2} \right]^2 \left[\frac{100(P_1 - P_2)}{RP} \right]^2 p(1-p) \quad (3)$$

式中 d_1, d_2 ——两种颗粒的密度, g/cm^3 ;

d ——样品的平均密度, g/cm^3 ;

P_1, P_2 ——某成分在两种颗粒中的百分含量, %;

P ——某成分在样品中的平均含量, %;

R ——取样操作相对标准偏差(取样误差),
%;

$p(1-p)$ ——两种颗粒在样品中的分数。

例如一个由密度 $d_1=5.2\text{g/cm}^3$ 的矿物和密度 $d_2=2.7\text{g/cm}^3$ 的脉石的相同大小颗粒组成的样品,某金属元素在矿物、脉石和样品中的百分含量为 $P_1=75\%$, $P_2=5\%$, $P=60\%$ 。为保证取样误差引起的相对标准偏差 R 小于 0.1% ,可根据式(3)计算 n_p 如下:

$$\frac{p}{1-p} = \frac{d_2(P-P_2)}{d_1(P_1-P)} = 1.904$$

于是得 $p=0.656$, 平均密度 $d = pd_1 + (1-p)d_2 = 4.34$ 。
 $RP=0.1 \times 60=6$, 代入式(3), 求出 n_p 为 1.7×10^6 。如为粒径 0.1mm 的球形颗粒, 样品量为 0.39g ; 如为粒径 1mm , 样品量为 386g 。

最低取样量和富颗粒分数的关系如图 2 所示。从图 2 可求得最低取样量^[2]。图中假设混合物中含有贫富两种颗粒, 颗粒密度为 1, 颗粒直径 0.1mm , 富颗粒中含某成分 10% , 贫颗粒中含某成分 9% 、 5% 、 1% 或 0% 。图 2a 表示取样相对标准偏差 $R=0.1\%$ 的情况。从图 2a 可知, 如果贫富颗粒各占一半(富颗粒分数 0.5), 贫颗粒含 9% 时, 最低取样量 0.0015g ; 贫颗粒含 5% 时, 最低取样量 0.06g ; 贫颗粒含 1% 时, 最低取样量 0.35g 。此图 2 中的富颗粒的含某成分 10% , 可用任意其他浓度 X 代替, 同时, 贫颗粒的曲线标志以 $0.9X$ 、 $0.5X$ 、 $0.1X$ 代替。如果取样相对标准偏差只要求 $R=1\%$ (图 2b), 则取样量可以大大缩减, 仅为 $R=0.1\%$ 的百分之一。

假如富颗粒的分数很小, 贫颗粒几乎不含欲测定的

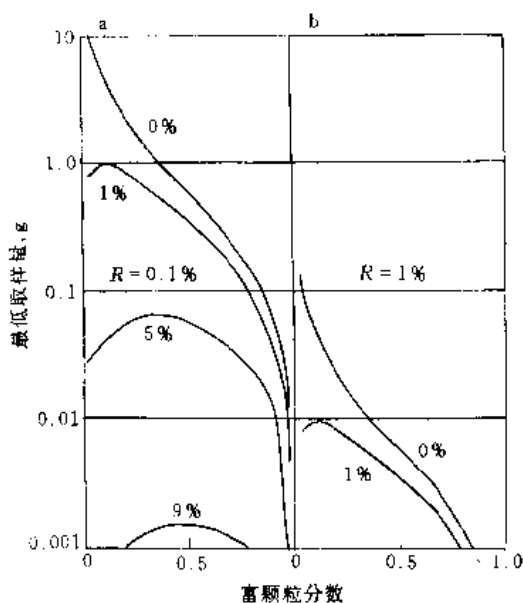


图 2 最低取样量和富颗粒分数的关系

- a. 取样标准偏差 $R=0.1\%$;
b. 取样标准偏差 $R=1\%$

某成分,则需要很大的取样量。痕量分析中往往有这种情况。例如某金矿石试样中含金 0.01% , 粒度 140 目(直径 0.1mm), 试样除含少量纯金外都是不含金的脉石, 设矿石密度为 3g/cm^3 , 则达到 $R=1\%$, 需取试料 30g 。仪器分析(例如发射光谱分析)常采取将少量的物质加入基体物质粉末, 研磨混匀, 制备成标准, 情况与此类似, 必须注意所取试验样的代表性问题。

3.3.2. 偏析物料的样品量

对于存在偏析的颗粒物料, Visman 提出下列取样公式:

$$S^2 = \frac{A}{W} + \frac{B}{n} \quad (4)$$

式中 S^2 —— n 个份样(份样重 w) 分析结果平均值的方差;

W ——大样重, $W=nw$;

A ——均匀性常数;

B ——偏析常数。

对于未知的野外矿体或物料批, 在拟定取样方案以前, 需先采取一系列小样品(重量 w_1) 和一系列大样品(重量 w_2), 各 $25\sim 30$ 个。然后通过实验测定 A 和 B 。每一系列的每个样品分别缩减, 进行分析, 全部实验中注意勿使缩减、取子样、分析等误差影响分析结果。

从一系列小样品的分析结果计算 s_1^2 , 从一系列大样品的分析结果计算 s_2^2 , 然后从以下公式计算 A 和 B 的初步值:

$$A = \frac{w_1 w_2 (s_1^2 - s_2^2)}{w_2 - w_1} \quad (5)$$

$$B = s_2^2 - \frac{A}{w_2} \quad (6)$$

得到 A 和 B 以后就可以利用式(4)试算, 为了达到预定取样标准偏差, 所需的大样质量 W 和份样数 n 。

此外, 野外最佳取样份样可通过下式计算:

$$w_{\text{最佳}} = \frac{A}{B} \quad (7)$$

当 $w=w_{\text{最佳}}$ 时, 取样效率最高, 此时

$$S = \frac{\sqrt{2B}}{n} \quad (8)$$

随着工作中的资料累积, A 和 B 的估计值越来越准确, 应该相应地调整取样方案, 以便以最低的勘探费用换取最多的信息。

例: 在某钨矿体勘探中采集了三套岩心样品: (a) 100 个 10cm 岩心段; (b) 100 个 3m 岩心段; (c) 100 个 15m 岩心段。将 (a)、(b)、(c) 三套样品的每段进行钨的测定, 得标准偏差 $s_a = 0.838\%$ 、 $s_b = 0.254\%$ 和 $s_c = 0.181\%$, 求 Visman 常数 A 和 B 。

解: 用岩心段长 (m) 代替样品重, 用式(5)和式(6)进行计算:

a+b 得 $A=0.066$, $B=0.038$, $A/B=1.7$;

a+c 得 $A=0.067$, $B=0.028$, $A/B=2.4$;

b+c 得 $A=0.102$, $B=0.026$, $A/B=3.9$

最佳岩心长为 $1.7\sim 4\text{m}$, 可取 3m 。

3.4. 份样数

多单位物料的取样常采用简单随机抽样方式, 其份样的最小数 n 可根据式 (2) 计算。例如经过初步试验, 已知物料批中某成分的标准偏差 s 为 0.187 , 为保证批的成分均值能以 95% 置信水平位于测定均值 ± 0.15 的区间内, 则

$$n = \left(\frac{2 \times 0.187}{0.15} \right)^2 = 6.22$$

即需抽取 7 个份样。

中国国家标准 GB 6678—86 化工产品采样总则^[9]规定, 总体物料的单位数 $N \leq 10$ 时, 选取单位数 $n = N$; $N \leq 49$ 时, 取 $n = 11$; $N \geq 50$ 时, 取 $n = 3 \times \sqrt[3]{N}$, 计算到整数。

GB 6679—86 固体化工产品采样通则^[10]规定, 散装物料批量少于 2.5t , 取样单位 (或点) 数 $n = 7$; 批量为 $2.5 \sim 80\text{t}$, $n = \sqrt{\text{批量} \times 20}$, 计算到整数; 批量 $> 80\text{t}$, $n = 40$ 。

3.5. 样品制备

颗粒物料取样经常采用多级抽样方式, 第一步根据预先制定的规程从物料批抽取一定数目的份样, 组成一个大样 (或若干个复样)。由于大样内所包含的物料过多 (可达数百公斤以上), 而试验中只用少量的物料, 必须经过二级或多级抽样, 直至达到符合实验室样 (通常为 250g) 要求。实验室收到实验室样以后, 将其全部或一部粉碎至 $100 \sim 200$ 目, 混合均匀, 制成分析样。最后实验人员还要从分析样抽取试验样。

为了防止偏析, 使样品尽量不改变对于物料批的代表性, 在取子样过程中需按照明确规定的加工程序执行磨碎、过筛、混匀、缩分等样品制备过程。

混匀时常采用环锥法。混匀后用四分法或份样缩分法 (GB 2007.2—87)^[11]缩分。后者是将样品根据样品最大粒度堆成一定厚度的长方形, 将样品平堆划分成等分的网格, 用规定尺寸的分样铲从每格中随机铲取一个份样, 将各份样集合为缩分样品。

许多样品加工处理规程采用 Чечотт 经验公式^[12,13]进行逐级破碎和缩分:

$$Q = Kd^2 \quad (9)$$

式中 Q ——缩分后样品的最小可靠质量, kg ;

K ——物料加工系数 (随物料均匀性而定, 均匀的物料取 $0.05 \sim 0.3$, 极不均匀的物料取 $0.7 \sim 1.0$);

d ——物料最大粒径, mm 。

为了便利颗粒物料的样品制备, 已有多种制样设备。对于不同硬度的物料和不同粒度要求的产品, 有各种粉碎设备可以选择。常用的缩分装置有格槽式样品缩分器 (图 3) 和斜台式样品缩分器 (图 4)。这些都是以 $1:1$ 的比率缩分, 经过 n 级缩分后, 最终样品量将为初始样品量的 $\left(\frac{1}{2}\right)^n$ 倍。实验室规模的横截面取样器 (图 36~图 39) 可应用于样品缩分。若连续操作, 横截面取样器所提供的样品质量与物料流的生产成正比。若间歇式操作, 则采集的样品几乎为常量。其中旋转路径的横截面取样器很适于设计成小型, 最为常用 (图 5、图 6)。在各种缩分设备中, 最后一种 (旋转格槽缩分器) 可获得最小偏差, 其缩分精度随回转速度增加而增加, 但速度不能超过极限, 以致使轻粉末损失。

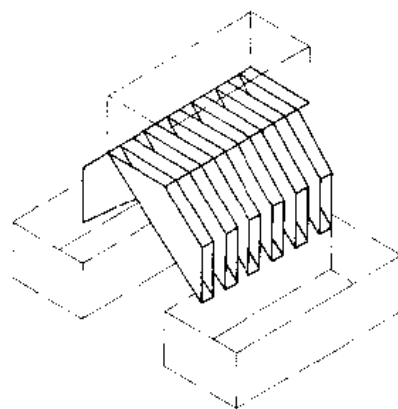


图3 固定格槽式样品缩分器

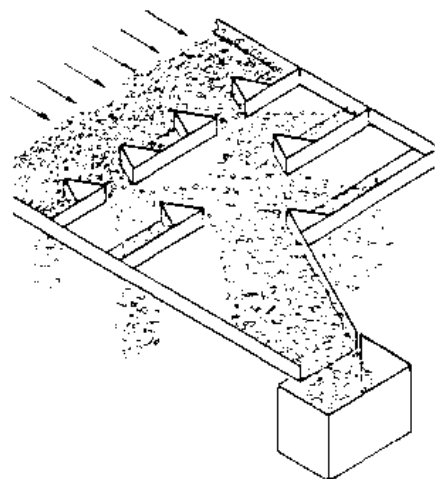


图4 斜台式样品缩分器

在样品制备全过程中的取子样标准偏差不应超过取子样标准偏差的 $1/3$, 对于小的样品, 使取了样误差比较小是容易做到的, 例如一个 1kg 样品很容易全部磨碎成

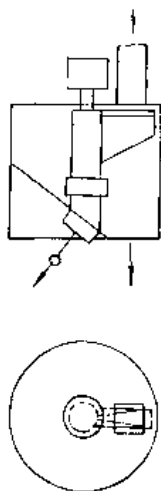


图 5 水平旋转路径的横截面取样器

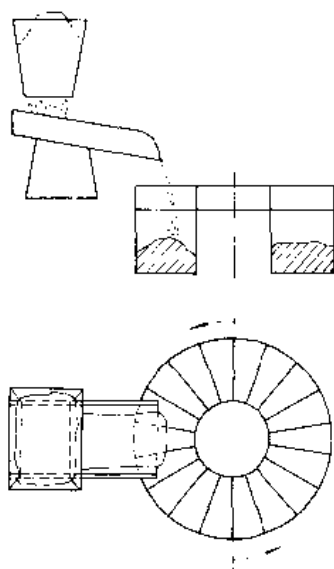


图 6 旋转格槽横截面样品缩分器

100 目,从而取子样误差可以忽略。重量可达 100kg 以上的很大的野外样品,由于必须遵守严格的缩减过程,各种误差大致抵消。但是对于中等规模的 10kg 左右的样品,则在样品制备过程中,富含某痕量成分的矿粒特别容易发生损失或增加等意外的情况。

3.6. 实验室取样^[14]

通过样品制备制成的分析样是经过充分混匀的均匀物料,其中粒子呈随机分布。混匀的物料不存在偏析,式(4)中的偏析常数 B 为零,于是,取样标准偏差

$$S = \sqrt{\frac{A}{W}} \quad (10)$$

式(10)中没有与份样数 n 有关的项,所以总重为 W 的样品,不论其中包括一个或多个份样,都不影响 S 。由于这个原因,实验室中惯用的从混匀的分析样中随意铲取一份子样(试验样)进行分析的做法,理论上是正确的。

但是式(10)也清楚表明 S 与样品量 W 有密切关系。

例如,同一人用火焰光度法测定 USGS 标准样品纯橄榄岩 DTS-1 中的 K_2O ,从重复测定结果(表 2)可看到,子样量对于分析结果是有影响的。

表 2 纯橄榄岩 DTS-1 的 K_2O 重复测定结果

$K_2O, \%$	
子样量 0.1g	子样量 0.5g
0.0003	0.0015
0.0013	0.0011
0.0030	0.0009
0.0003	0.0009
0.0003	0.00115
0.0003	0.0012
平均 0.0009	平均 0.0011

痕量成分分析例如 USGS 标准样品花岗岩 G-1 的 Cr 测定,此样品 Cr 的标准值为 20ppm。经过仔细研究,证明 Cr 中约 10ppm 为脉石的 Cr 含量,另一半 Cr 含于极少数铬铁矿矿粒中,后者在 21g G-1 中仅含 0.4mg,约 100 颗(粒度约 170 目),因此在 100mg 子样中的含量平均只有半颗。如用光谱法取 10mg 子样分析 Cr,则在绝大多数机会只能测得脉石的 Cr 含量,即 10ppm,在 20 次分析中只有 1 次的子样含 1 颗铬铁矿,遇此情况时,Cr 含量突增为 200ppm。所以光谱分析中完全可能将其作为“异常值”舍弃,以平均值 10ppm 报告,如果重复测定份数不多,没有遇到“异常值”,很可能得到精密度极好的低值,另外,如果化学分析中取 1g 子样,用比色法分析,由于子样内的铬铁矿在 5 颗上下波动,它可能以平均值 20ppm 报告,但是精密度很差。

主成分分析也可能出现类似的误差,但程度没有痕量成分严重。例如,某黑云母样品中由于含角闪石等低钾杂质,取 100mg 子样用火焰光度法测定 K_2O ,7 次重复测定的结果范围是 8.57~8.97%。某白云母样品,虽然在显微镜下观察是均匀的,但取 100mg 子样分析,7 次的 K_2O 结果范围是 7.59~8.90%。但是用同一方法分析纯均匀矿物可以得到精密度极好的结果。例如某金云母样品,取 100mg 子样 11 次重复测定的 K_2O 结果范围是 10.16~10.17%。

从以上实例可见,分析结果与样品量有关,而且在分析富含于少数矿粒内的痕量成分时,子样量过小时,可能产生错误的偏低,同时精密度却很高的结果。现在常采用仪器分析法完成分析,使用的样品量比化学分析法减少很多倍,要特别注意避免这种由于子样量过小而引起的问题。

Ingamells 提出实验室取样常数的概念,通过取样常数可以定量地控制实验室取子样误差。取样常数的定义为:

$$K_s = R^2 W \quad (11)$$

式中 R ——某成分分析结果的相对标准偏差, %;

W ——分析子样质量, g;

K_s ——取样常数, g。

取样常数 K_s 具有质量单位, 它的物理意义是: 单次测定的相对偏差为 1% 时 (68% 置信水平) 所需的子样重量。而当取 1g 子样时, $\sqrt{K_s}$ 的数值等于分析结果的预期相对标准偏差。样品中的每一成分都具有各自的 K_s 。将样品进一步磨细, 通常可以降低取样常数。式 (11) 中假定化学分析过程的误差可以忽略; 分析结果的误差反映取样误差。

取样常数通常由实验求得。选择较小的子样重量 W (子样中至少含 1 颗被测痕量元素矿粒), 进行 M 次分析 ($M \geq 10$), K_s 的估计值为:

$$K_s = R^2 W = \frac{10^4 W \sum (x_i - \bar{x})^2}{(M-1) \bar{x}^2} \quad (12)$$

式中 x_i ——各次测定的结果;

\bar{x} ——其算术均值。

一些样品的 K_s 值列于表 3。

表 3 一些样品的取样常数 K_s 估计值

样 品	名 称	成 分	含 量, %	$\sqrt{K_s}$ g ^{1/2}	K_s , g
USGS G-1	花岗岩	K ₂ O	5.48	0.3	0.09
		Rb	0.022	1.7	2.9
		Cr	0.0020	50.0	2500.0
USGS BCR-1	玄武岩	FeO	8.88	0.35	0.12
		Na ₂ O	3.27	0.22	0.048
I.P-6 Bio 40 60 4	黑云母	SiO ₂	38.33 ± 0.1	0.03	0.001
		Al ₂ O ₃	15.18 ± 0.05	0.03	0.001
		CaO	0.21 ± 0.04	1.4	2.0
		Na ₂ O	0.09 ± 0.02	1.0	1.0

4. 气体取样

大多数化工气体在管道中输送。通常需要同时测量气体的流速和组分浓度。

4.1. 取 样 点

保证取得的气体样品真正有代表性很重要。气体虽容易扩散, 但是除非有适当的湍流存在, 否则不易达到完全的混合。

可以采用图 7 的简单装置产生湍流, 在湍流区设取样点抽取样品。为了避免采集到污物, 探头顶端应位于垂直管道上, 孔口背向流动方向, 探头顶端应离开管道的边缘。如果从水平管道采集时, 探头顶端应定位在管道上半部, 伸进管内至少直径的 1/3 (图 8)。

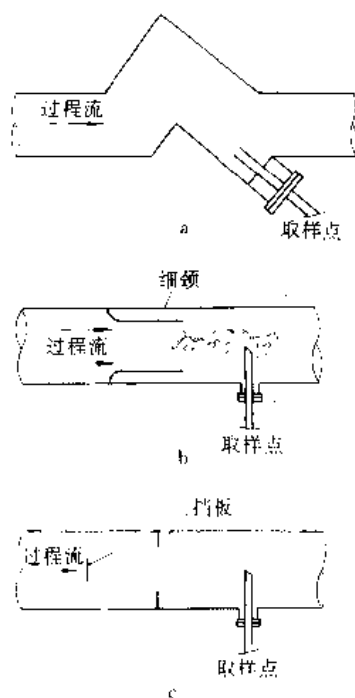


图 7 在管道中形成湍流的方法

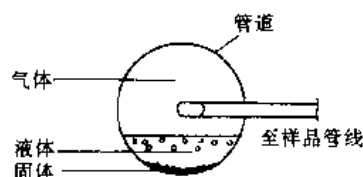


图 8 从水平管道采取气体样品

横截面大的管道 (例如烟道) 中的气流很难实现完全的混合, 可能需要设多个取样点, 以便从中采取的复合样更能代表平均组分 (图 9)。矩形烟道通常将横截面分成至少 9 个等面积的矩形段, 在每个段的面积中心设置测点; 测孔一般设置在烟道外壁的一侧或相对两侧; 水平烟道不宜从底部开测孔, 避免烟道内积灰进入采样管而产生测量误差或堵塞等问题。圆形烟道则将截面分成若干相等面积的圆环段, 在互相垂直的两直径外壁上各设置一个测孔, 于每个段的面积中心设测点 (表 4)^[15]。

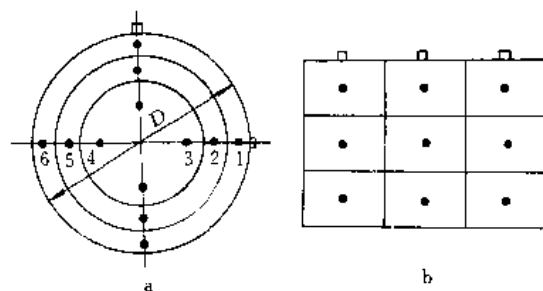


图 9 测点和测孔位置

a. 圆形烟道; b. 矩形烟道

表4 测点距圆形烟道测孔入口端内壁的距离
(以烟道直径 D 划分)

烟道直径 D m	≤ 1	$>1\sim 2$	$>2\sim 4$	$>4\sim 4.5$	>4.5
分环数	1	2	3	4	5
测点1	0.145	0.067	0.044	0.033	0.022
2	0.853	0.250	0.146	0.105	0.082
3		0.750	0.294	0.195	0.145
4		0.933	0.706	0.321	0.227
5			0.853	0.679	0.344
6			0.956	0.805	0.656
7				0.895	0.773
8				0.967	0.855
9					0.918
10					0.978

4.2 气体流速和温度测量^[16]

一般用标准皮托管(图10)测量各测点的平均速度头。皮托管的构造是将静压管封闭在冲压管外合为一管,末端放在测点处。静压管(外管)侧壁的周围开有若干小孔,冲压管(内管)管口需正对气流方向使静压管四周的小孔孔口恰与气流方向平行。将静压管另一端连接压力计测量静压 P_2 , 将冲压管另一端连接至压力计测量冲压 P_1 。当气体流过时,在内外管之间所发生的压力差 $P_1 - P_2$ 相当于气体流速的动压。从动压和气体密度可计算气流速度。标准皮托管的侧孔很小,容易被尘粒堵塞,故只适合含尘浓度较小的气体测量。

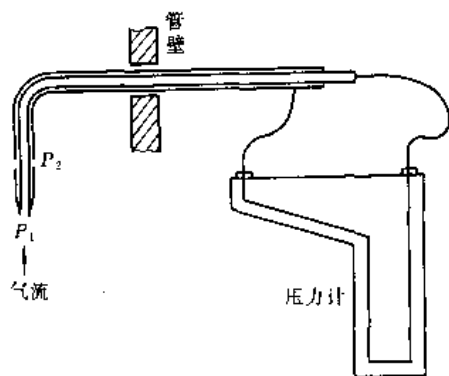


图10 标准皮托管

S型皮托管(图11)在迎气流侧测量冲压 P_1 , 在气流相反侧测量静压 P_2 , 它比较不易堵塞, 可用于含尘浓度大的烟道气。S型皮托管因受背向吸力影响, 在 P_2 点处所测静压值略高, 其灵敏度有所增加, 但需加入校正系数。

为了测量气体分布的变化, 还必须测量烟道温度剖面。通常在测量速度剖面的同时进行。如果每个测点温度

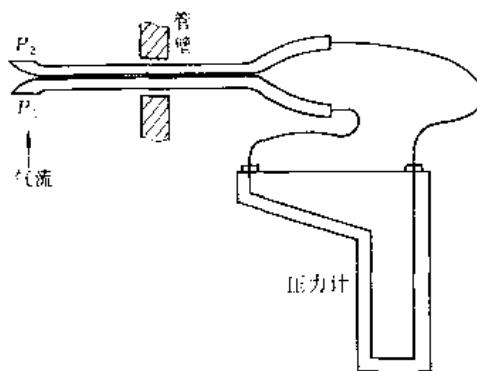


图11 S型皮托管

相等, 以后只需设一个气体取样点; 但如果温度变化超过5%, 则必须从最初烟道调查选定若干个取样点抽取样品。

4.3 不含颗粒物的气体

对于不含颗粒物的气体, 根据取样目的和条件不同, 可能抽取单点单采样, 也可能抽取单点或多点集合样(integrated sample)。单采样是将气体的某个段收集于容器中, 送至实验室分析。集合样是令气体长时间(可达1~24h)通过串联系统, 利用吸收、吸附、冷凝、化学反应等技术将物质成分分离富集, 再送至实验室分析。

抽取单采样的最简单方法是通过取样探头和导气管, 用装单向阀的橡皮球或气体泵将气体收集于适当容器(采气管、钢瓶、塑料袋等, 体积从250cm³至10L以上)。

抽取单采样时, 也可以在容器中加入吸收剂收集气体中的特定成分。例如GB/T 13906—92^[17]规定, 为测定空气(火炸药生产中排出的硝烟尾气)中含量超过100ppm的氮氧化物, 用2L真空采样瓶(预先放有稀H₂SO₄和H₂O₂作为吸收剂)取单采样, 振摇后放置10~15min, 测量瓶的余压和室温, 求出所采集气体样品的体积。然后往采样瓶中注入氧气, 振摇、放置, 使氮氧化物氧化完全, 转入烧杯内, 分取溶液蒸干, 用二磺酸酚法分光光度测定。

用图12的装置可收集烟道气集合样^[18]。装置由取样管、吸收瓶、转子流量计和抽气泵等组成。取样管端装有尘粒过滤器用以除去妨碍测定的颗粒物和防止堵塞。加热保温套的作用是避免因水蒸气冷凝而引起被测物的损失。用抽气泵将气体抽过装置, 用转子流量计测量流速。

图12装置可用于测定多种成分。例如, 令气体通过一组浸于冰浴中冷却的小型冲击式吸收瓶, 可直接测定烟道气中水分含量; 令气体通过浸于冰浴中冷却的装80%异丙醇的冲击式吸收瓶, 可以测定环境空气中SO₂和H₂SO₄。

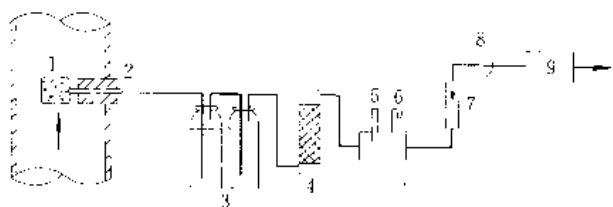


图12 气体取样装置

- 1—过滤器；2—加热保温套；3—吸收瓶；4—干燥器；
5—温度计；6—压力计；7—流量计；
8—调节三通；9—抽气泵

上述冲击式吸收瓶广泛用于收集夹带在气体中的雾滴和固体微粒，也适于收集与吸收液生成沉淀的物质。瓶内管末端为尖嘴，距瓶底5mm，瓶内装收集液。气体中的微粒从管嘴高速冲出撞至瓶底，悬浮于收集液中。

4.4 含颗粒物的气体

根据颗粒物的取样目的，可能需要不同的探头和串联系统设计。最简单是仅测定质量负荷。

为了能对颗粒物有代表性地取样，必须使气体流入取样管嘴的速度与管道中的气体速度相同，这称为等速取样(isokinetic sampling)。如果取样速度 v_s 超过管道中的气流速度 v_n (图13a)，则气体在进入管嘴时流线收缩，粒径不到 $3\sim 5\mu\text{m}$ 的低惯性小颗粒随气体顺流线前进，高惯性大颗粒沿原方向前进而离开流线绕过管嘴，使收集到的样品中的粒子浓度比实际偏低，粒度分布过细。反之，如果取样速度 v_s 低于管道中的气流速度 v_n (图13b)，则发生相反情况，过多的大颗粒进入管嘴，而小颗粒由于流线发散而不被取样，使样品中的粒子浓度偏高，粒度分布过粗。只有在取样速度 v_s 等于管道中的气流速度 v_n 时(图13c)，气体和颗粒才会按其取样点的实际

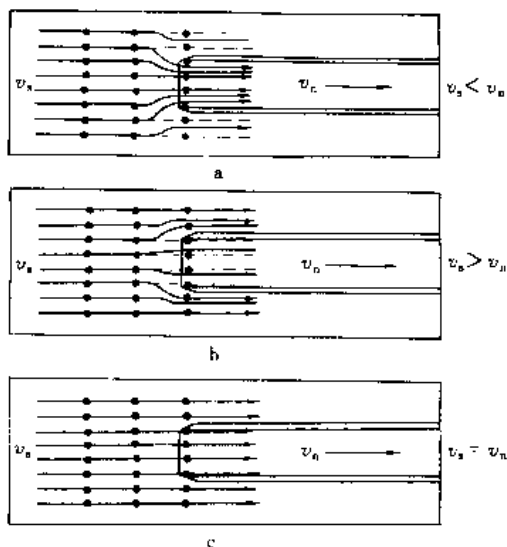


图13 等速取样和不等速取样

比例进入取样管嘴，从而获得正确的测定结果。

图14为烟尘取样装置^[19]。装置由取样管、冷凝干燥器、流量计以及抽气泵等组成。通过取样管对于烟道气进行等速取样。取样管必须耐高温、耐腐蚀，里面装滤筒作为烟尘捕集器，常见的有玻璃纤维滤筒取样管和刚玉滤筒取样管，前者适用于 400°C 以下的烟气，后者适用于 850°C 以下的烟气。取样管的头部装有取样管嘴，有内径6、8、10和12mm等多种规格，管嘴前端做成小于 30° 的锐角，锐角边厚不大于0.3mm。冷凝器和干燥器用于冷凝和吸收烟气中的水蒸气。

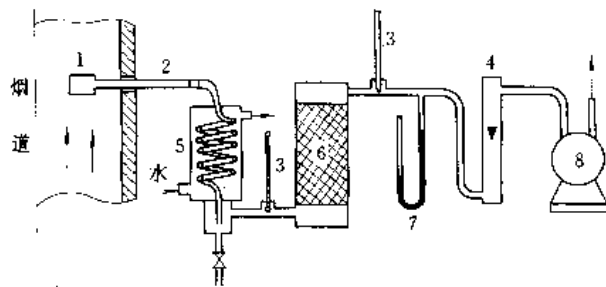


图14 烟尘取样装置

- 1—滤筒；2—取样管；3—温度计；4—流量计；
5—冷凝器；6—干燥器；7—压力计；8—抽气泵

许多情况要求测定悬浮气流中颗粒物的粒度分布和成分。可以采用多种分离技术实现固-气分离而将微粒分类。对于粒度大于 $40\mu\text{m}$ 的微粒，可以利用气流方向突然改变(例如弯管或挡板)或管道直径扩大使之重力沉降。对于粒度大于 $5\mu\text{m}$ 的微粒，可以利用旋流器。图15为回流型旋流器，悬浮气流进入环形上段，沿器壁盘旋向下至下段圆锥体，然后气流反向，气体和小于临界尺寸的颗粒呈螺旋形旋转向内排出内筒。更小的微粒可以利用级联撞击器测定。当各种质量的粒子随气流通过喷孔喷出而冲向平板时，气体流线突然转向，惯性大于撞击器各级

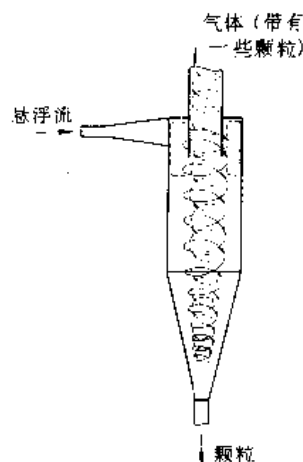


图15 回流型旋流器

临界值的粒子继续沿直线运动,脱离气流而被收集。将收集到的各类粒度的固体分别称重,可计算粒度分布,将其进行化学分析,可测定化学组成与粒度的关系。

5. 液体取样

根据盛放容器形状的不同,液体取样可分为三种情况: a. 贮罐类容器; b. 管道; c. 开阔水体。

5.1. 贮罐类容器

对于均匀的液体,一个单采样可能对于物料批具有代表性。但是即使是单相液体,在一定情况也可能由于压力梯度或温度梯度而存在分层,所以常需在不同的高度水平取样。

圆形贮罐常装备有固定的取样旋塞,旋塞内有 8mm 管通至贮罐内 0.6~0.9m 处。通常在贮罐的每隔 1/3 高度装一个旋塞。取样时,于旋塞接一根长度足以通及样品瓶底的导出管,使液体注入瓶底。可以从三个高度取三个分离样品,也可以用同一导出管和样品瓶连接每个旋塞,各取 1/3,组成一个复合样。液体中含有颗粒物时(如泥浆或悬浮固体),必须在充分搅拌中取样,如果贮罐不具备搅拌或混合的条件,用这种旋塞取样法就难以收集有代表性的颗粒物样品。

用取样管取样或用瓶取样时更具有适应性。如果贮罐的设计能暴露液面一半以上的横截面面积,则可以采取类似气体取样的方式,将液槽划分为 12 个相等面积,在每个面积的面积中心取样。取样瓶通常为 1L 具塞细口玻璃瓶,将瓶系绳,瓶底系铁砣加重,沉入至预定深度,用第二条绳拉开瓶塞取样。用特制铁笼将瓶套起并加重,可无破损之虞,使用更方便。

用取样管能采取底部 10mm 处的样品,很便于检查沉积在容器底部的水或其他物料。取样管有多种设计。有的取样管底部设杆状突起,碰罐底时阀门开启,使液体从管底进入,将取样管提出时,阀门自动关闭。有的设计在取样管下沉时开启阀门,碰罐底时关闭。有的是长管,可在预定深度用机械方法开启阀门,装满流体后可将管提出。有的取样管分成多个间隔,各有阀门,碰到罐底时开阀装进液体,每个间隔可以单独分析,也可以合并成复合样。

有的贮罐只设有一个加液孔或排气孔,只能用上述方法从这个唯一孔中取样,代表性较差。

液体盛放在圆桶、酸坛、罐、瓶中时,可用容积为 0.5~1L 的开口金属取样管取样,取样管长度应能达到距容器底 3mm。此开口管的一种设计采用直径 3cm、长度 100cm 的金属管,两端为锥形缩口,内径 9mm,上端具有两个插入手指的圆环,下端附三条突出锥口外 3mm 的金属棒。也常使用不同直径的玻璃管,如果取复合样,上口敞开地将管插下即可,如抽取在选择高度水平的分

离样品,则要用拇指按上端,至预定高度松开拇指,用拇指封闭上口再将管拔出。如果需要采取较多量流体样品,可以用双阀橡皮球或蠕动泵将圆桶或罐中预定高度的液体压入样品容器中(图 16)。

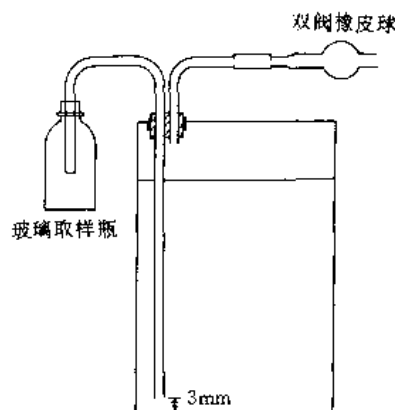


图 16 用双阀橡皮球取样

5.2. 管道

管道气体取样的原则也适用于管道液体。从水平管的物流中抽取液体样品时,探头应当位于管道的侧面以确保没有气体以气泡形态进入,并且避免可能存在于管底部的残渣、污垢或沉淀物进入(图 17)。

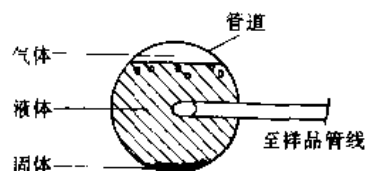


图 17 从水平管道采取液体样品

含有颗粒物的体系很难做到有代表性的取样,但由于液体粘度远大于气体,流向的突然变化影响被缓冲,其中的微粒不像气体那样立即脱离流线,所以等速取样、取样位置等问题不如气体取样严苛。

化学分析中常常从有毒、活泼、可燃的有机液体抽取管道样品,在这种情况下应注意勿采取过多样品,注意通风和防止进溅。常常使用管线内取样器捕集计量体积的危险液体。

小的取样量可利用装设在旁通线内的取样旋塞(图 18)。旋塞上附有样品接口和送气接口。旋塞开启时液体用泵送至旁通线,通过旋塞,并反回管线内。旋塞关闭时,塞中捕集有恒定的小体积液体,旋塞继续转动时,这部分液体被空气排入样品瓶,如过程不能接触空气,可使用氮气。从主液流取样时,通常用直对液流的锐边探头在预定的点实现取样。

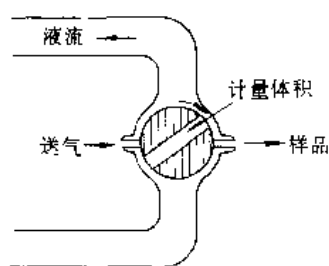


图 18 计量取样旋塞

用图 19 所示的双口计量取样阀能采集较多量的样品。此取样阀的两个阀同步转动。在不取样时，取样阀为关闭状态，流进旁通线的液体在两个阀流过。在取样时，两个阀同时旋转，切割出一定体积，然后将样品排入样品瓶中。这类取样器体积准确，但用于高压系统有危险。

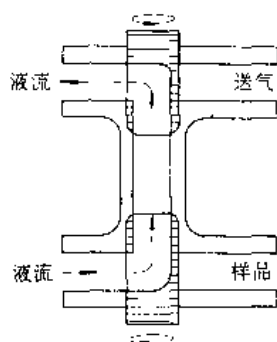


图 19 双口计量取样阀（关闭）

以上都是点式取样。有一种线式取样装置，直接安装在管道壁上，用电磁阀使之动作，同时操纵气缸，气缸推动轴杆在管道中进出，将样品驱入取样器下方的容器，取样体积 2~30ml。

连通大气的低压管线，例如下水道或封闭的污水渠，可从检查孔取样。取样前应该了解污染源的排放规律和污染物浓度的变化。取样的同时应该测量流量，以获得排污量数据。取样的时间和周期取决于排污情况（均匀性）和分析要求。如公共水域的水有可能倒流，应设适当的堰，从堰内或从堰的溢流取样。

一种设计利用真空从堰内提升液体送至取样室，取样室装满后自动关闭，样品流入样品瓶。残留于吸入管线中的液体靠重力作用流回下水道。

也可采用横截面取样器。这种取样器具有可移动切割装置，连接至一个软管，切割器口至少应有固相中最大粒径的 3 倍。较低的流速（ $<3.8\text{L/s}$ ）可以使用旋转路径的横截面取样器（见后述的图 39）。

从开管口外流的小液流（直径小于 5cm），可在流出口处用具螺旋盖的广口玻璃瓶从全部横截面取样。也可以用罐或勺等器具取样。

5.3. 开阔水体

用图 20 的装置可以在不同深度的湾、湖等浅水取样。装置主体为用软管夹固定于立柱上的 5cm 塑料管，在塑料管的一定距离设置取样口，使用时将立柱插入水底沉积物。利用聚乙烯速卸接头做取样口，内接 10mm 聚氯乙烯管，从塑料管顶通出，在外露的部分标明深度。4L 瓶上有硅橡胶塞，上有两根聚氯乙烯管，各附阴阳接头。瓶底有旋塞，可以放出分取部分。用手泵产生真空。将瓶上聚氯乙烯管连接所需深度的聚氯乙烯管，收集单采样，或顺序连接不同的深度收集复合样。

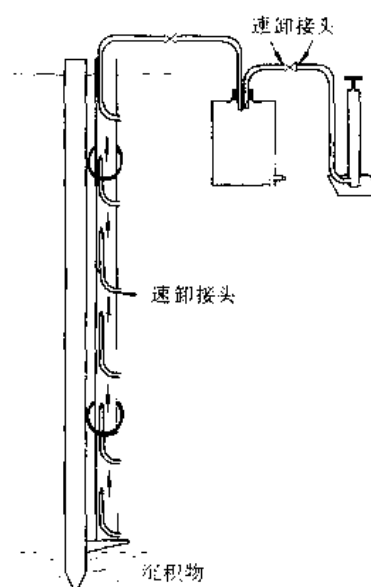


图 20 浅水取样装置

6. 固体取样

6.1. 天然矿体

天然矿体属于致密固体。金属或非金属矿体的取样目的是通过矿样的化学分析确定矿石中主要金属及有益、有害成分的含量，用以确定矿石质量，圈定矿体与围岩的界限等。坑探工程取样时，要清除风化层见基岩后，再从生根矿石上采取，多采用刻槽法，对矿化不均匀或厚度很小的矿床则采用剥层法或全巷法。在岩心钻探工程中取样方法为劈取岩心的一半作矿样。矿心采取率和矿心直径大小对矿样的代表性有很大影响。一般对矿化不均匀的矿石类型，要求矿心采取率高，穿过矿体的钻孔直径要大；对矿化极不均匀的矿床，不宜用钻孔取样。

采煤生产中要从煤层中分别采取每一煤和夹石自然分层的分层煤样，以便鉴定煤炭的性质和利用价值。在煤田地质勘探过程中由钻孔取煤心煤样，从分析结果了解全勘探区的煤质沿水平和垂直方向的变化情况。

6.2 不流动物料

不流动物料有极细的粘聚粉末、粘性材料、潮湿物料、含纤维固体等。这类物料不偏析、无流动性，通常存放在箱、袋、包等小容器中，可利用取样探子取样。

最简单的取样探子^[20]是一根金属管，长度依需要而定，管端有T形手柄，另一端有一个锥形钝点，一侧为槽口。取样时将探子按一定角度插入物料，插入时槽口向下，将其旋动二三次，即可切割一条物料。在槽口向上情况抽出探子，将槽口中物料倒出或刮下用于分析。

可封闭的取样探子由两根紧密配合的金属管构成，用于粉末或糊状物料的取样。内管尖端封闭，有凸肩，一侧有长槽，将套管套至内管凸肩将长槽关闭。使用时将取样探子长槽向上，斜推入物料中，将套管慢慢拉出并敲打物料容器，使不同高度水平的物料进入长槽。

图21所示的端部取样探子适于从粘聚粉末中取样。半软性固体可以使用类似木钻的取样螺旋钻取样。

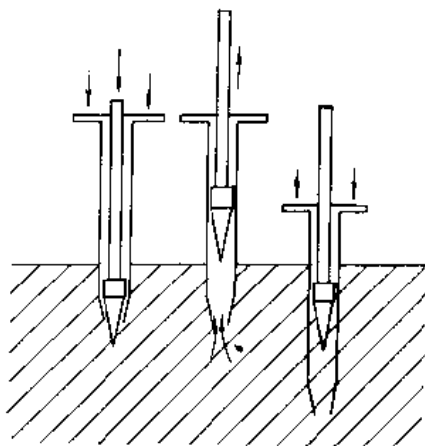


图21 端部取样探子

6.3 自由流动物料

存放在料斗、圆桶、罐、箱、袋等容器中的静止的自由流动颗粒物，可利用各种取样探头进行点式取样。

图22所示的侧边式取样探子由严密配合的双层管构成，内外管在相同位置有一个或多个孔。将外管旋转至孔封闭，从容器侧边向上斜插入物料内，转内管使孔口开启，物料靠自重流入孔口，顺内管流出至样品容器内。

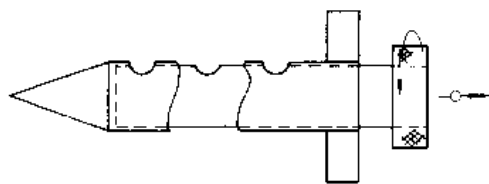


图22 侧边式取样探子

另一种取样探子也是双层管，但内管分成几个间隔。从上方斜插入粉末层，至预定深度时转内管至内外孔相对，使粉末靠自重流进内管的间隔。然后转内管至关闭位置，拔出探子，打开孔口，将样品倒入样品容器。用这种取样探子可以取得深度剖面样品，各间隔内的粉末也可合并成复合样。

也可以用铲、勺、刮铲等简单工具从容器中的物料表层取样。如果需要深度剖面，可将容器有步骤地分几次倒空，同时铲取试样。

存放在料仓、矿车、货船等庞大容器中的颗粒物料，则在物料表面上按规定布点，铲取份样。以大堆形态堆放地上的物料，可在倾斜表面上布点。如需采取深层粉末物料样品，可利用机械操作的取样探子。图23为真空取样探针能自动钻进至10m深处取样，其原理与真空吸尘器类似。

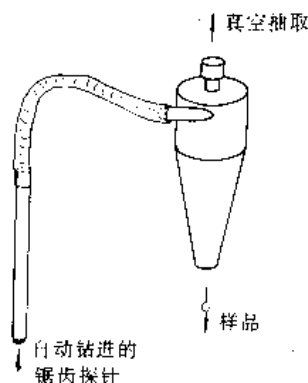


图23 自动钻进的取样探针

为了有更好的代表性，只要可能，应该将静止的颗粒物料转化为流动物流，在运动过程中采取物料的样品。

6.4 流动物流

在生产过程中，颗粒物料都在某个时间以流动物流的形式运输。例如料斗要通过螺旋式或皮带式输送机卸料，固体颗粒要用气动输送机送往装袋，要在管道和溜槽中送至转运点等。

实际取样技术可区分为三种情况。a. 点式取样：从接近于一点的小区域取固体物料样品，常用于气动输送系统，其代表性较差。b. 线式取样：沿贯穿物料各层的取样器槽口的长度上同时抽取样品，可以获得有代表性的分层样品，适用于速度不高的固体颗粒物流。c. 横截面取样：垂直于物流采集完整的断面，这种取样方法符合良好取样操作三原则（见3.2），可提供在取样的瞬间最有代表性的份样。

点式取样器有多种设计。有的从物流内部取样，有的从物流侧边取样。物流内点式取样器可利用不同的抽取动力（图24~图27）。取样探头可制成固定式或收缩式，后者于取样后将探头收回，可以对物流完全无干扰。

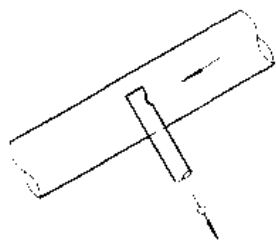


图 24 物流内点式取样器，利用重力抽取

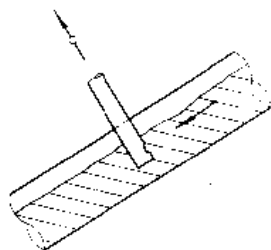


图 25 物流内点式取样器，利用吸力抽取

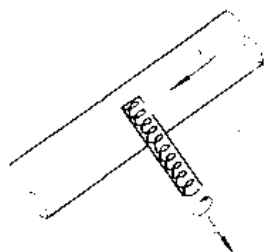


图 26 物流内点式取样器，利用螺旋抽取

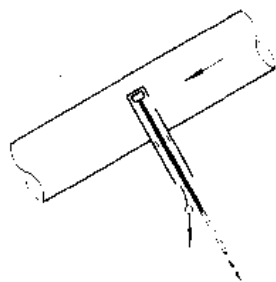


图 27 物流内点式取样器，利用活塞抽取

最简单的物流侧边取样装置，是在输送设备或容器的壁上开个小孔或安装侧管，利用重力抽取样品。图 28 的设计可以从直立（与水平面成 70° 以上）的导管中收集固定体积的固体颗粒样品。图 29 为在比较水平的管道中收集固定体积的样品。螺旋输送机或刮板输送机中不能插入取样探头，可以采用图 30 的滑动闸板实现物流边点式取样。

物流内线式取样器在管形探头上有个细长的开口（图 31）。此开口由一个旋转的内层管（也可用外套管）启

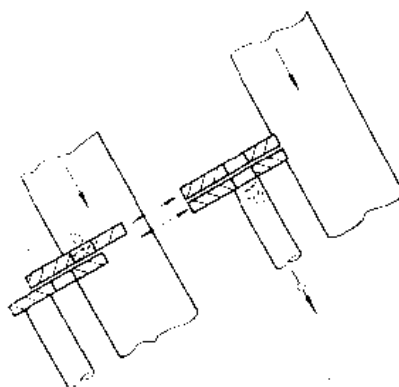


图 28 物流边点式取样器，收集固定体积样品

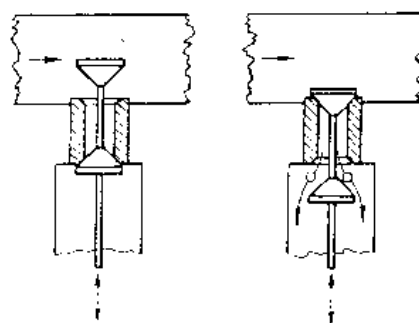


图 29 物流边点式取样器，利用双动作提升阀抽取

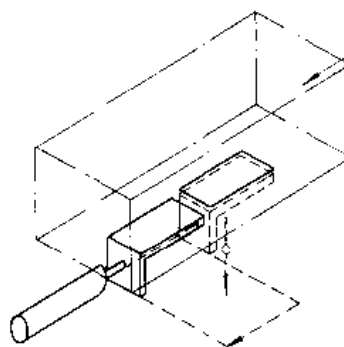


图 30 物流边点式取样器，利用滑动闸板抽取

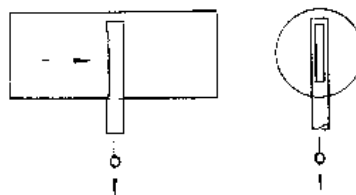


图 31 物流内线式取样器

闭, 用计时器控制取样频率和截取样品的数目, 一般为 $10r/min$ ($1min$ 取 10 个样品) 至 $1r/h$ ($1h$ 取 1 个样品)。图 32 的取样器利用螺旋钻抽取样品, 套管和螺旋钻用同一电动机驱动, 但螺旋钻的转速较高。

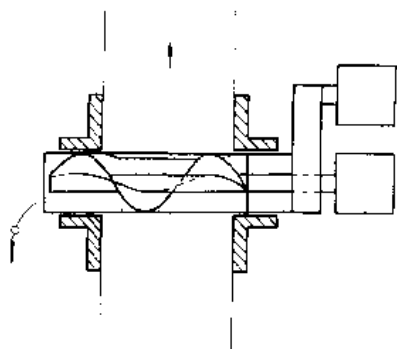


图 32 物流内线式取样器, 利用旋转螺旋抽取

可以用人工方法在传送带上进行横截面取样。最简单的是用取样铲一次铲过传送带的全部物流作为一个份样, 交替的份样应从相反方向铲取。如果可以停机, 则可在传送带架上划出适当范围, 将划线内的全部物料铲出或刮下。

图 33 为最简单的横截面取样器, 机械推铲垂直于物流运动, 从平带运输机的横截面上取样。所取出的是一个斜切样品。

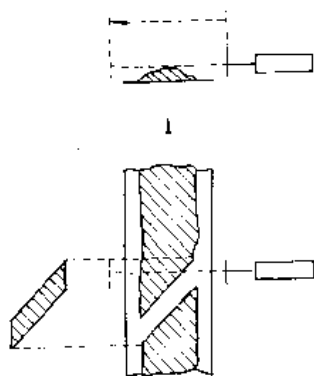


图 33 横截面取样器

图 34 为物流内横截面取样器。其中有一个双刃切割器, 以稳定速度往复扫过近似垂直于物流流线的路径。这种取样器可用于流量和粒度较小的溜槽或管道 (图 35)。

在物料自由降落处 (例如料斗、溜槽、管道、运输机的转运点或排料端), 由于没有容器壁的限制, 最容易实现有代表性的取样, 令双刃切割器完全横切物流, 沿整个横截面切取物料。切割装置所扫过的路径可以采用多种方式, 如直线路径 (图 36、图 37)、摆弧路径 (图 38)、完全旋转路径 (图 39) 等。

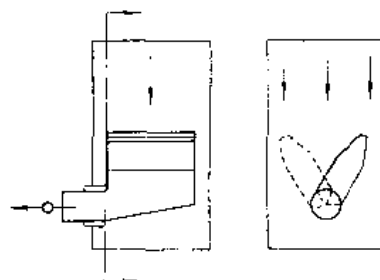


图 34 物流内横截面取样器

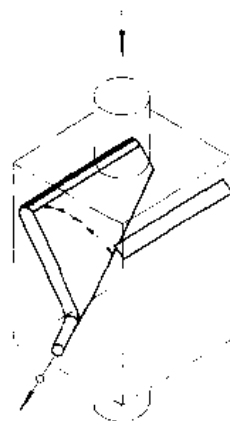


图 35 物流内横截面取样器, 双刃切割器

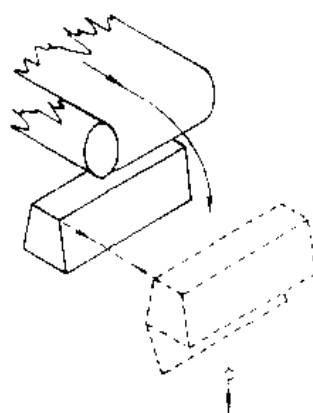


图 36 横截面取样器, 直线路径, 与皮带方向相同

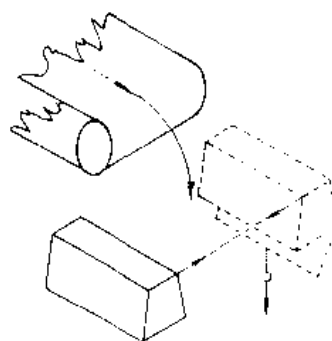


图 37 横截面取样器, 直线路径, 与皮带方向垂直

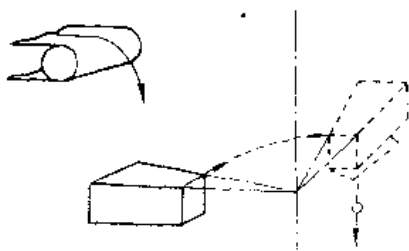


图 38 横截面取样器, 在水平面上的摆弧路径

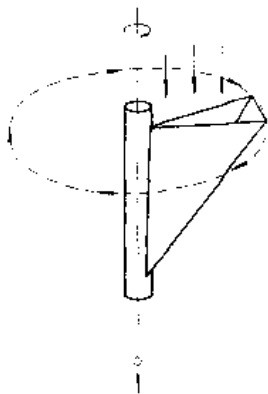


图 39 横截面取样器, 旋转路径

图 40 是图 37 方式的带移动溜槽的双刃切割取样器。为了使取样有充分的代表性, 取样器刀刃的运动与物料流动方向保持垂直, 采用移动式溜槽, 全部安装为一体, 出口管在输送道壁上的槽口中与护板一同移动。由于皮带运输机运输量大, 这种取样器自重相当大, 动作迟

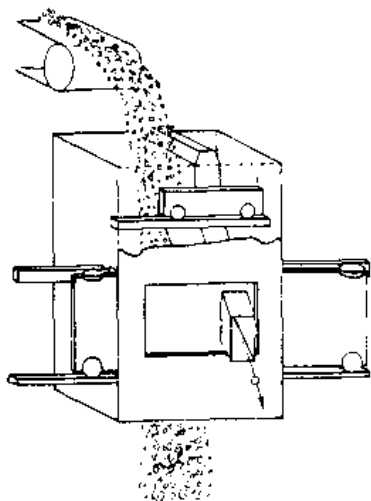


图 40 带移动溜槽的双刃切割取样器

钝, 得到的样品量很大, 常需送入第二个横截面取样器 (例如如图 39 的旋转路径取样器) 予以缩分。

以上各种取样切割器, 开口与最大颗粒直径的最低比值应为 2.5~4。

参考文献

- [1] GB 3358—82; GB/T 13732—92.
- [2] Kratochvil, B., Taylor, J. K., *Analytical Chemistry*, 53 (8), 924A (1981).
- [3] GB 2828—87, 2829—87, 6378—86, 8054—87; GB/T 13393—92.
- [4] 全浩主编, 《标准物质及其应用技术》, 99页, 中国标准出版社, 北京, 1990年。
- [5] W. G. Cochran著, 张尧庭等译, 《抽样技术》, 26, 128, 300, 410页, 中国统计出版社, 北京, 1985年。
- [6] H. A. 莱蒂南, W. E. 哈里斯著, 南京大学等译, 《化学分析》, 675页, 人民教育出版社, 北京, 1982年。
- [7] Benedetti-Pichler, A. A., "Essentials of Quantitative Analysis", p. 312, Ronald, New York, 1956.
- [8] 同[6], 676页。
- [9] GB 6678—86.
- [10] GB 6679—86.
- [11] GB 2007. 2—87.
- [12] GB 1869—80.
- [13] 地质矿产部勘察技术司, 《岩矿分析碎样规程(试行)》, 2页, 地质矿产部, 北京, 1989年。
- [14] Ingamells, C. O., Switzer, P., *Talanta*, 20, 547 (1973).
- [15] 《环保工作者实用手册》编写组编, 《环保工作者实用手册》, 691页, 冶金工业出版社, 北京, 1984年。
- [16] 同[15], 694页。
- [17] GB/T 13906—92.
- [18] 张世森主编, 《环境监测技术》, 38页, 高等教育出版社, 北京, 1992年。
- [19] 同[18], 36页。
- [20] GB 6679—86 附录 A。

基本参考文献

1. D. C. 科尼什等著, 李苏等译, 《工艺过程分析器的取样系统》, 化学工业出版社, 北京, 1989年。
2. "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 20, pp. 525~548, 1982.
3. Kolthoff, I. M., Elving, P. J. (ed.), "Treatise on Analytical Chemistry", 2nd ed., part I, vol. 1, pp. 299~359, Wiley, New York, 1978.
4. Ingamells, C. O., Pitard, F. F., "Applied Geochemical Analysis", Wiley, New York, 1986.

quanxizhaoxiangshu

全息照相术 Holography

张静方 中国印钞造币总公司银行卡印制公司 (1.~5., 7., 8.)

马春荣 北京理工大学 (6.)

1. 概述.....	256	6.4. 光致抗蚀剂.....	266
2. 基本原理.....	256	6.5. 光导热塑(性)材料.....	266
2.1. 光波.....	256	6.6. 光致折变材料.....	267
2.2. 物光波的记录.....	256	6.7. 光致变色材料.....	267
2.3. 物光波的再现.....	256	6.8. 液晶.....	267
3. 全息照相的特点.....	257	7. 全息显示.....	267
4. 全息照相系统.....	257	7.1. 彩色全息图.....	267
4.1. 激光器.....	257	7.1.1. 真彩色反射全息图.....	267
4.2. 工作平台.....	257	7.1.2. 真彩色彩虹全息图.....	268
4.3. 台面设备.....	257	7.2. 体视(合成)全息图.....	269
5. 全息图的类型.....	258	7.3. 模压全息图.....	269
5.1. 分类.....	258	7.3.1. 浮雕型彩虹全息图的拍摄.....	269
5.2. 菲涅耳全息图.....	258	7.3.2. 金属模版的制作.....	270
5.2.1. 拍摄光路.....	258	7.3.3. 全息图的模压复制和热烫印.....	271
5.2.2. 激光再现.....	259	7.4. 肖像全息图.....	271
5.2.3. 再现像的位置和大小.....	259	7.4.1. 拍摄光路.....	271
5.3. 傅里叶变换全息图.....	260	7.4.2. 安全防护.....	271
5.3.1. 记录.....	260	8. 工业上的应用.....	272
5.3.2. 再现.....	260	8.1. 全息干涉计量.....	272
5.3.3. 无透镜傅里叶变换全息图.....	260	8.1.1. 全息干涉的特点.....	272
5.4. 像全息图.....	261	8.1.2. 单次曝光法.....	272
5.5. 彩虹全息图.....	261	8.1.3. 两次曝光法.....	272
5.5.1. 二步彩虹全息图.....	261	8.1.4. 多次曝光法.....	272
5.5.2. 一步彩虹全息图.....	261	8.1.5. 利用计算机全息图检验非球面元件.....	272
5.5.3. 像散彩虹全息图.....	261	8.2. 全息光学元件.....	272
5.6. 反射全息图.....	262	8.2.1. 全息透镜.....	273
5.7. 计算机全息图.....	262	8.2.2. 全息光栅.....	273
5.8. 全息图的衍射效率.....	262	8.2.3. 全息分束器.....	273
6. 全息记录材料.....	262	8.3. 全息信息存储.....	273
6.1. 卤化银.....	263	8.4. 全息显微术.....	273
6.2. 重铬酸盐明胶.....	264	8.5. 化学方面的应用.....	273
6.3. 光致聚合材料.....	265	参考文献.....	273

1. 概 述^[1~7]

普通摄影是利用透镜把三维物体表面各点的散射光波分别聚集到感光底版的对应点上,经过曝光和洗印处理,得到与原物表面形象相似的二维照片。在这种透镜成像系统中,感光底版上记录的是物体散射光波中的振幅信息,失去了位相信息。因此,人眼观察照片时,看到的是与原物光强点对应的二维像。它不但失去了物体表面深度的信息,而且仅仅保留了曝光瞬间物体的一个视向。

全息照相成像过程分两步。第一步是记录过程。它利用光的干涉原理,将来自物体的光波以干涉条纹的形式记录在感光底版上。第二步是再现过程。它利用光的衍射原理,在一定条件下复现原来的物光波。由于它记录了物光波的全部信息,即振幅和位相,故称为全息术或全息照相术。感光底版上记录的干涉图称为全息图。全息照相不仅可用于光波,还可用于电子波、X射线、微波、声波等。

全息照相是英国的 D. Gabor 在 1947 年为提高电子显微镜的分辨率提出的。由于需要理想的光源,直到 1960 年激光出现,以及 1962 年美国的 E. N. Leith 和 J. Upatnieks 提出离轴全息图以后,全息照相才很快得到普遍重视和广泛的研究。其中对全息照相的发展作出突出贡献的有:前苏联的 Y. N. Denisyuk, 他于 1962 年将全息术与法国 G. Lippmann 在 1891 年发明的彩色照相术结合起来,提出了反射全息图。美国的 S. A. Benton 于 1969 年提出了彩虹全息图。这两种类型的全息图均可在白光照明下显示明亮的全息像,使全息照相走出实验室,得到普及。美国的 L. Cross 于 1977 年制成合成全息图,该全息图是由大量不同视角的普通照片合成的,通过它可在白光下观察到物体不同视角的立体像。近十年来,全息照相在三维图像显示方面已形成全息产业,并在干涉计量、信息存储、信息处理和全息光学元件等方面得到广泛的应用。

2. 基本原理

2.1. 光 波

理想的单色平面波在各向同性均匀介质中沿 r 方向传播时,它的复数表达式为:

$$E = E_0 e^{i(kr - \omega t)}$$

式中 E ——光振动;

k ——光波的空间角频率, $k = 2\pi/\lambda$;

ω ——光波的时间角频率, $\omega = 2\pi/T$;

E_0 ——振幅;

t ——时间;

λ ——单色平面波的波长;

T ——光波的时间周期。

在光波表达式中可将空间因子 kr 和时间因子 ωt 分开,写为:

$$E = E_0 e^{ikr} e^{-i\omega t} = A e^{-i\omega t}$$

式中 A ——复振幅, $A = E_0 e^{ikr}$ 或 $A = E_0 \exp(ikr)$;

E_0 ——振幅;

kr ——空间位相因子。

可见光的时间频率为 10^{14} Hz 左右,人眼和照相底版只能接受光波的平均强度,故可用复振幅表示光波。全息照相只关心光波平均强度 I 的相对大小,可表示为:

$$I = AA^* = |A|^2$$

式中 A^* —— A 的共轭复数。

2.2. 物光波的记录

设单色物光波在感光底版上的复振幅分布为 $o(x, y)$ 。为了在感光底版上同时记录物光波的振幅和位相,形成全息图,而引入已知分布的参考光波的复振幅分布 $R(x, y)$ 。其中 x, y 是考察点在底版平面上直角坐标系中的坐标值, R^* 及 o^* 分别为 R 及 o 的共轭复数。由光波干涉原理可得底版感光的强度分布为:

$$\begin{aligned} I(x, y) &= |o(x, y) + R(x, y)|^2 \\ &= |o(x, y)|^2 + |R(x, y)|^2 + o(x, y) \cdot \\ &\quad R^*(x, y) + o^*(x, y) \cdot R(x, y) \end{aligned}$$

全息照相要求底版显影后的振幅透射系数 $t(x, y)$ 与曝光强度 $I(x, y)$ 成线性关系,即:

$$t(x, y) = \alpha + \beta I(x, y) \quad (1)$$

式中 α, β ——常数。

这张处理后的底版就是全息图。全息图上的干涉条纹形状和物体本身毫无相同之处,但它包含了物光波的全部信息。为了得到物体的像,还需要全息图的再现过程。

2.3. 物光波的再现

设已知光振动复振幅分布的单色照明光波为 $P(x, y)$ 。当它照明全息图时,由光的衍射理论,自全息图射出的衍射光波在全息图平面上的复振幅分布 $D(x, y)$ 为:

$$\begin{aligned} D(x, y) &= P(x, y) \cdot t(x, y) \\ &= P(x, y) [\alpha + \beta |o(x, y)|^2 + \beta |R(x, y)|^2] \\ &\quad + \beta P(x, y) \cdot o(x, y) \cdot R^*(x, y) \\ &\quad + \beta P(x, y) \cdot o^*(x, y) \cdot R(x, y) \end{aligned} \quad (2)$$

其中 (2-a), (2-b), (2-c) 分别代表衍射光波的两个成分,

适当选择参考光波和照明光波,可使:

$$P(x,y) \cdot R^*(x,y) = \text{常数}$$

此时,(2-b)正比于所需再现的物光波,迎着光波方向,可观察到逼真的原物的三维像。

3. 全息照相的特点

全息照相的特点如下。

(1)底版 正、负底版均可用于再现,省略了翻印正片的步骤。

(2)全息像的高冗余度 物和全息图是点、面关系,而普通摄影的物和照片之间是点、点对应关系。由于全息图上的一点记录了物体上散射到该点光波的所有点的全部信息,故全息图的一小部分仍能再现整个物体;只是分辨率有所下降。

(3)再现原始的三维像 式(2-b)代表的衍射光波形成物体的虚像,称为原始像。原始像是三维像。三维像有两重含义:第一,用双眼观察时,可产生立体视觉,即具有物体的深度感;第二,改变观察角度,可看到原物不同方向的视图。

(4)再现共轭的实像 式(2-c)代表的衍射光波形成物体的实像,称为共轭像。它的特点是在和全息图平面平行的二维空间与原物相似,但在与全息图垂直的深度空间上与原物相反,从而在三维形状上既非与原物相似,又非原物的镜像。故称为实像。

(5)可多重记录全息图 普通摄影一张底版只能一次曝光记录物体,全息照相只要底版的动态范围允许,可通过改变物光波和参考光波的角度,多次曝光拍摄若干物体。

表 1 对全息照相和普通摄影作了概括的比较。

表 1 全息照相和普通摄影的比较

项 目	全息照相	普通摄影
成像原理	光的干涉和衍射	几何光学
摄影光源	激光(相干光)	普通光(非相干光)
摄影系统	无透镜一步成像	透镜成像
底版与物的关系	点与面	点与点
底 版	正,负片均可	正 片
底版与原物	毫不相似	相 似
观察光源	激光,白光	白 光
像	三维像	二维像
像的冗余度	高,一小部分全息图 可再现整个像	低
多重记录	可	不可

4. 全息照相系统

全息照相系统一般由激光器、工作平台和台面设备组成。

4.1. 激光器

全息照相记录的是物光波和参考光波的干涉图形。根据干涉原理,它要求光源有高的时间相干性和空间相干性。因此,和普通摄影不同,激光器仍是全息照相所需要的。此外,激光器输出的光束发散角很小,可视为方向性很好的一束细平行光。将它分束、扩束后用作参考光波和物体的照明光束,可利用它输出光的绝大部分能量,特别适合于全息照相。表 2 是全息照相常用的激光器及常用的输出波长。

表 2 全息照相常用的激光器

激光器名称	输出波长, nm	输出功率或能量	输出方式
氦-氖(He-Ne)	632.8	10~100mW	连续
氦-镉(He-Cd)	441.6	30~150mW	连续
氩离子(Ar ⁺)	457.9	1~20W	连续
	488.0		
	514.5		
氪离子(Kr ⁺)	413.1	1~20W	连续
	647.1	1~20W	
红宝石	694.3	1~10J	脉冲
倍频掺铋钇铝石榴石 (Nd:YAG)	530.0	1~5J	脉冲

4.2. 工作平台

全息图在曝光时,为得到稳定的干涉条纹,一般要求物光波和参考光波到底版的光程差变化小于十分之一激光波长。当使用输出连续波长的激光器时,对工作平台台面设备及周围环境的稳定性要提出一定的要求。影响稳定性的因素有振动、空气的流动和热变化等。振动的影响主要来自地基的低频振动,故全息照相的工作平台要求有减震措施,台面上光学部件的支架要求和工作平台紧密结合,气浮工作台是较好的减震台;简单的减震方法则可用砂箱、微孔塑料、汽车或飞机轮胎将工作台面支撑起来。为了减少空气流动和热变化的影响,全息照相室内不要通风、不置热源。当用脉冲激光器时,因曝光时间极短,则无需减震措施。

4.3. 台面设备

(1)平面反射镜 平面反射镜的作用是改变光的传播方向。当激光能量较小时,可使用前表面镀金属膜的反射镜,它可适用于各种激光波长。当所需要的激光能量较大时,则反射镜前表面镀以介质膜。介质膜牢固度好,反射率高。当使用不同波长的激光时,需换用相应波长的介质膜反射镜。

(2) 分束器 分束器的作用是将激光束分为两束或多束,以便作为参考光波和物体的照明光波。分束器一般是在长条或圆形玻璃板上镀以折光膜。折光膜也分介质膜和金属膜。分束器分出的透射光和反射光的光强比可以连续变化或分段变化。

用偏振元件制成的分束器可以连续地调节分束比,图1是用偏振分光棱镜和半波片 H_1 及 H_2 组成的分束器,分束角为 90° 。

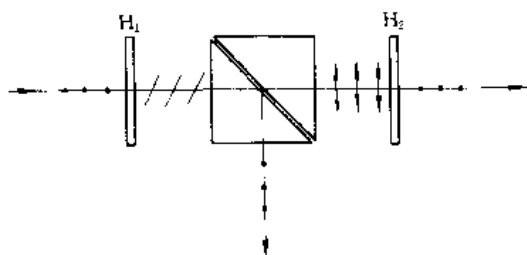


图1 偏振棱镜分束器

(3) 扩束镜 扩束镜的作用是将激光器输出的平行细光束变为发散球面波。通常用 $5\sim 40$ 倍的显微镜。

(4) 针孔滤波器 激光器输出的激光在到达感光底版前,要经过平面反射镜、分束镜、扩束镜等光学元件。光学元件表面的斑点、划痕等缺陷将引起激光的衍射。若在感光底版处放置毛玻璃,可观察到类似爱里(Airy)斑的衍射图像,它们将给全息像带来高频噪声。在扩束镜的后焦点处放置针孔,则可以滤掉这种高频噪声,得到干净和均匀的扩束光斑,从而可提高全息图的质量。针孔的直径一般为 $5\sim 30\mu\text{m}$,和显微镜的倍数配套选用。

(5) 透镜 常用的透镜有球面、非球面和柱面透镜;其中球面透镜和扩束镜共同使用时,可形成全息照相所要求的平行光,发散或会聚球面波,而非球面透镜比一般球面透镜的球差小。柱面透镜和扩束镜共同使用时,可形成缝光源,以提高全息照相中的能量利用率。

(6) 准直反射镜 准直反射镜的作用是将经过扩束镜的发散球面波变为平行光或不同曲率的发散光、会聚光。当拍摄较大面积的全息图时,往往需要大面积的平行光。由于激光只在反射镜的前表面反射,所以获得同样口径和质量的平行光时,反射镜比透镜的造价低。

(7) 散射器 毛玻璃、全息透镜等均可做为散射器,其作用是获得均匀的散射光场。

5. 全息图的类型

5.1. 分类

全息图有许多种,可从不同角度对它们分类。

根据干涉条纹间距和感光底版乳胶层厚度的关系,可分为平面全息图和体积全息图。前者记录的干涉条纹间距比乳胶层厚度大或相近,又称薄全息图;后者记录的条纹间距比乳胶厚度小得多,又称厚全息图。

由全息图记录时物光波和参考光波的方向可分为透射全息图和反射全息图。前者记录时,物光波和参考光波自感光底版同一侧入射,后者记录时,两束光分别自两侧入射。

图2示出全息图的干涉条纹结构,其中图2a为平面透射全息图,图2b和c分别为体积透射全息图和体积反射全息图。

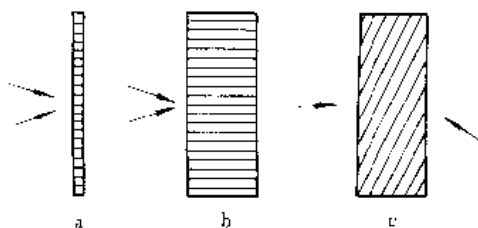


图2 全息图的干涉条纹结构

由全息图改变或不改变再现光波的位相,可分为位相全息图和振幅全息图。

若将被摄物体视为衍射屏,则当感光底版位于菲涅耳(Fresnel)衍射区时,得到菲涅耳全息图,当底版位于夫琅和费(Fraunhofer)衍射区时,得到夫琅和费全息图或远场全息图。后一情况中,如所记录的物光波分布是物体表面光振动分布的傅里叶(Fourier)变换,则称为傅里叶变换全息图。

根据物光波和参考光波之间的平均夹角接近于零或明显的不为零,可分为共轴全息图和离轴全息图。当离轴全息图再现时,得到的原始物光波和共轭物光波在空间分开,是实用的全息图。图2中的全息图均为离轴全息图。

5.2. 菲涅耳全息图^[8,9]

5.2.1. 拍摄光路

图3是拍摄三维物体菲涅耳全息图的典型光路。激光器输出的激光透过可变分束镜后,经空间滤波器射到准直反射镜,反射后的平行光为参考光波。在可变分束镜表面反射的光,经1:1分束镜透射和反射,然后分别经过各自的反射镜和扩束镜照明三维物体,从物体表面散射的光即为物光波。物光波和参考光波对全息干版同时曝光形成干涉条纹。干版显影后,即为菲涅耳全息图。

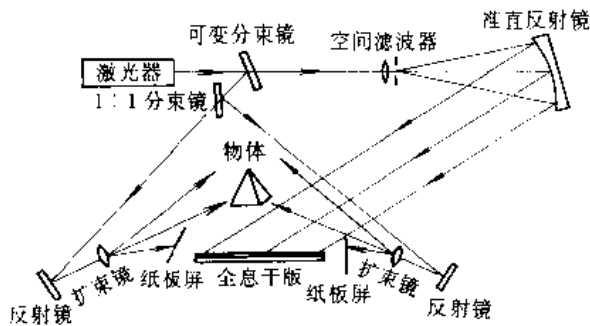


图3 拍摄非涅耳全息图的光路

5.2.2. 激光再现

将全息图置于全息干版的原位置,打开激光器,挡住物光波,只用原参考光照明该全息图。此时观察者迎着光可通过全息图在原位置看到一逼真的、虚的三维全息像。如果将全息图前后翻面,即用共轭参考光照明全息图,此时观察者后退,可在全息图和观察者之间与原物对称处,看到一赝视全息像。由于是实像,可用毛玻璃接收到。

5.2.3. 再现像的位置和大小

设物光波 o 、参考光波 R 、再现时照明光波 P 是球心分别位于 A 点 (x_0, y_0, z_0) 、 M 点 (x_R, y_R, z_R) 、 G 点 (x_P, y_P, z_P) 的球面波, H 为全息图如图4所示。物光波和参考光波的波长为 λ_1 ,照明光波波长为 λ_2 。则再现像的位置和大小如下文所述。

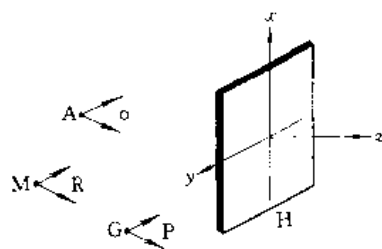


图4 再现像的位置和大小

(1) 再现像的位置 拍摄全息图时,物光波和参考光波在感光底版上的复振幅分布在 x 方向分别为 $o(x)$ 及 $R(x)$:

$$o(x) = \exp\left[-j\frac{\pi}{\lambda_1 z_0}(x-x_0)^2\right]$$

$$R(x) = \exp\left[-j\frac{\pi}{\lambda_1 z_R}(x-x_R)^2\right]$$

由公式(1),全息图的振幅透射系数 $t(x)$ 为:

$$\begin{aligned} t(x) &\propto |o(x) + R(x)|^2 \\ &= 2 + \exp\left\{-j\frac{\pi}{\lambda_1}\left[\frac{1}{z_0}(x-x_0)^2 - \frac{1}{z_R}(x-x_R)^2\right]\right\} \\ &\quad + \exp\left\{j\frac{\pi}{\lambda_1}\left[\frac{1}{z_0}(x-x_0)^2 - \frac{1}{z_R}(x-x_R)^2\right]\right\} \end{aligned}$$

再现时,照明光波在全息图平面上的分布 $D(x)$ 为:

$$\begin{aligned} D(x) &= P(x) \cdot t(x) \\ &= 2P(x) + \exp\left\{-j\pi\left[\frac{1}{z_0\lambda_1}(x-x_0)^2 - \frac{1}{z_R\lambda_1}(x-x_R)^2\right.\right. \\ &\quad \left.\left. + \frac{1}{z_P\lambda_2}(x-x_P)^2\right]\right\} + \exp\left\{j\pi\left[\frac{1}{z_0\lambda_1}(x-x_0)^2\right.\right. \\ &\quad \left.\left. - \frac{1}{z_R\lambda_1}(x-x_R)^2 - \frac{1}{z_P\lambda_2}(x-x_P)^2\right]\right\} \end{aligned}$$

同理可得衍射光波在 y 方向的分布。通过和球面波标准形式的对比,可得再现原始像点的位置 (z', x', y') 为:

$$\begin{cases} z' = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{1}{z_0} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{1}{z_R} + \frac{1}{z_P}\right)^{-1} \\ x' = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{x_0}{z_0} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{x_R}{z_R} + \frac{x_P}{z_P}\right) \\ y' = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{y_0}{z_0} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{y_R}{z_R} + \frac{y_P}{z_P}\right) \end{cases} \quad (3)$$

与此类似,可得再现共轭像点的位置 (z'', x'', y'') 为:

$$\begin{cases} z'' = \left(-\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{1}{z_0} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{1}{z_R} + \frac{1}{z_P}\right)^{-1} \\ x'' = z'' \left(-\frac{\lambda_2^2}{\lambda_1} \frac{x_0}{z_0} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{x_R}{z_R} + \frac{x_P}{z_P}\right) \\ y'' = z'' \left(-\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{y_0}{z_0} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{y_R}{z_R} + \frac{y_P}{z_P}\right) \end{cases} \quad (4)$$

当参考光波和照明光波均为与全息图的法线夹 θ 角的平面波时,有:

$$\begin{cases} \lambda_2 = \lambda_1 \\ z_R = z_P = \infty \\ x_R/z_R = x_P/z_P = \tan\theta \\ y_R = y_P = 0 \end{cases} \quad (5)$$

将公式(5)代入公式(3)、(4)可得:

$$\begin{cases} z' = z_0 \\ x' = x_0 \\ y' = y_0 \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} z'' = z_0 \\ x'' = x_0 - 2z_0 \tan \theta \\ y'' = y_0 \end{cases}$$

由公式(6)知,当参考光和照明光为同样平面波时,可在原物位置得到一个完全相同的虚像。

(2) 再现像的放大率 再现像的放大率采用几何光学中的定义。横向放大率 M_T 定义为:

$$M_T = \frac{\Delta x'}{\Delta x_0} = \frac{\Delta y'}{\Delta y_0}$$

由公式(3)可得:

$$M_T = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{z'}{z_0} = \left(1 - \frac{z_0}{z_R} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{z_0}{z_P} \right)^{-1}$$

纵向放大率 M_L 定义为:

$$M_L = \frac{\Delta z'}{\Delta z_0}$$

由公式(3)可得:

$$M_L = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \left(\frac{z'}{z_0} \right)^2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} M_T^2$$

5.3. 傅里叶变换全息图

5.3.1. 记录

傅里叶变换全息图不是记录物体光波本身,而是记录它的傅里叶变换。根据透镜的作用,当二维物体置于透镜的前焦面,用平行的相干光照明时,在透镜后焦面上的光分布是物光波复振幅的傅里叶变换,也就是物光波的空间频谱。图5是傅里叶变换全息图的记录光路。设物光波的复振幅分布为 $o(x_0, y_0)$, 全息干版 H 置于透镜 L 的后焦面上,干版 H 记录的是物光波复振幅的傅里叶变换,它为:

$$O(\xi, \eta) = \iint_{-\infty}^{\infty} o(x_0, y_0) \exp[-j2\pi(x_0\xi + y_0\eta)] dx_0 dy_0$$

式中 ξ ——物体在 x 方向的空间频率, $\xi = \frac{x}{\lambda f}$;

η ——物体在 y 方向的空间频率, $\eta = \frac{y}{\lambda f}$;

f ——透镜 L 的焦距;

x, y ——透镜后焦面上的坐标。

平行细光束经过透镜 L, 后会聚在透镜 L 前焦面的 $r(-b, 0)$ 点, 然后经过透镜 L 后形成的平面波即为参考光波 R。它在干版 H 上的复振幅分布为:

$$R(\xi, \eta) = R_0 \exp(j2\pi\xi b)$$

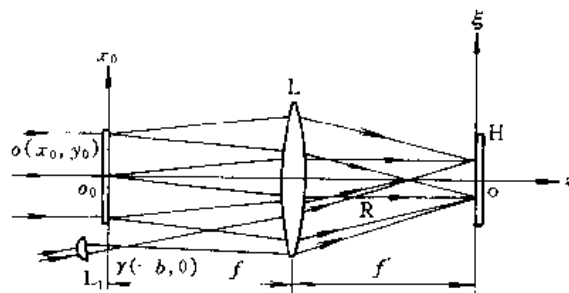


图5 傅里叶变换全息图记录光路

全息干版 H 上记录的总的光强分布为:

$$I = |O(\xi, \eta)|^2 + R_0^2 + 2R_0 \iint_{-\infty}^{\infty} |o(x_0, y_0)| \cos\{2\pi[\xi(x_0 + b) + \eta y_0] - \phi_0(x_0, y_0)\} dx_0 dy_0 \quad (7)$$

式中 $\phi_0(x_0, y_0)$ ——物光波的位相。

由式(7)可见,傅里叶变换全息图的光栅结构是由许多族余弦型的平行等距直条纹按一定关系相互重叠而成。

5.3.2. 再现

傅里叶变换全息图用平行光照明再现,如图6所示。再现光波需要通过一个透镜,物体的空间频谱在透镜的后焦面上再经过一次傅里叶变换,复原为原物的像。傅里叶变换全息图再现像的特点是形成两个实像,其中倒像为原始像,正像为共轭像。

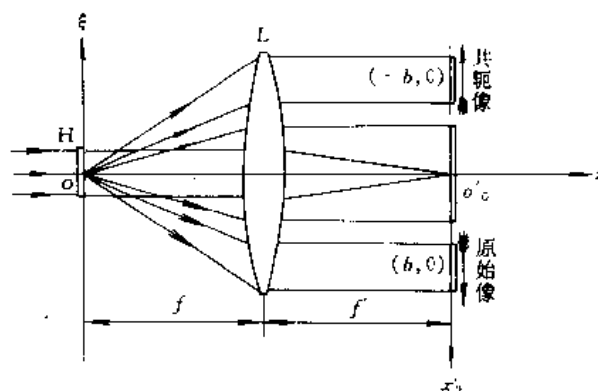


图6 傅里叶变换全息图的再现光路

5.3.3. 无透镜傅里叶变换全息图

无透镜傅里叶变换全息图的记录光路如图7所示。

用平行光照明物体,物体 o 和参考点光源 R 位于同一平面内。此时,全息干版 H 上记录的光分布仍为物光波的傅里叶变换,只是多了一个二次位相因子,而这一因子相当于一个正透镜的作用。全息图的干涉条纹仍是平行等距直条纹。

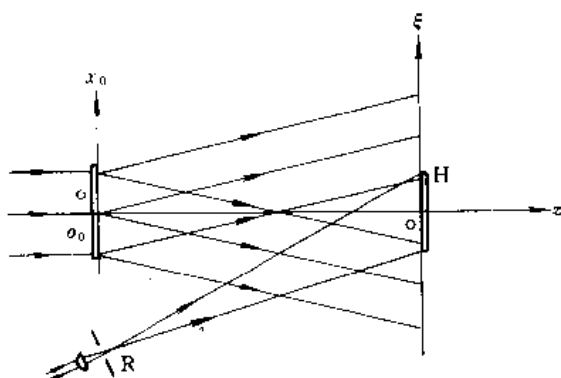


图 7 无透镜傅里叶变换全息图的记录光路

5.4. 像全息图

将全息干版 H 置于物体 o_1 经透镜 L 成的像的附近或由共轭参考光照明菲涅耳全息图再现的虚视像附近,就可以拍摄像全息图。前者如图 8 所示。当平面物体的像位于感光底版上时,称为像面全息。像面全息的特点是当用宽光源和白光源照明全息图时,可以观察到清晰的再现像。

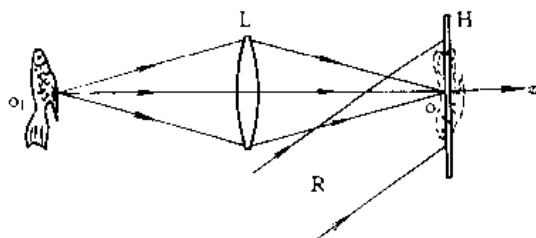


图 8 像全息图的拍摄光路

5.5. 彩虹全息图

彩虹全息图是美国的 S. A. Benton 于 1969 年提出的,它属于平面型透射全息图。其特点是在记录系统中适当的位置加入一狭缝,作用是再现时,限制进入观察者瞳孔中的衍射光波,以降低像的色模糊,从而实现白光再现单色像。其中浮雕型的彩虹全息图可以复制成金属模版,然后由模压机大批复制全息图,形成全息产业。

5.5.1. 二步彩虹全息图^[10]

(1) 记录 记录时,先对要记录的物体 o_1 拍摄一张

离轴菲涅耳全息图 H_1 ,如图 9a 所示。 H_1 称为主全息图。用共轭参考光 R_1^* 照明 H_1 ,形成物体的虚视实像 o 。在 H_1 的后面置一水平狭缝 S ,然后将感光底版置于实像附近。用自上而下的会聚参考光 R 记录第二张全息图 H ,如图 9b 所示。

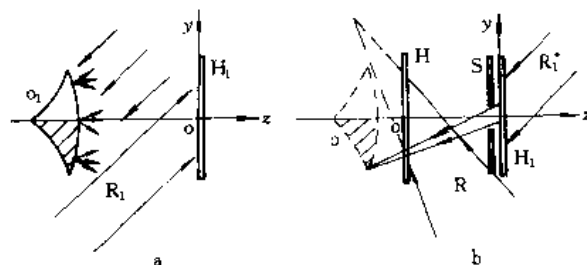


图 9 二步彩虹全息图的记录光路

(2) 再现 用自上而下的发散光 R^* 照明全息图 H 时,除了形成物体的虚像 o' 外,同时在全息图 H 的后面再现狭缝 S 的实像。观察者的瞳孔通过狭缝可以看到物体的再现像。当用白光照明时,其中不同的波长形成水平位置不同的狭缝像和物体的再现像,如图 10 所示的 S_R, S_G, S_B 和 o'_R, o'_G, o'_B 。当观察者的瞳孔 E 依次位于不同的狭缝位置时,将看到由红到紫或由紫到红的准单色物体再现像,故称该全息图为彩虹全息图。

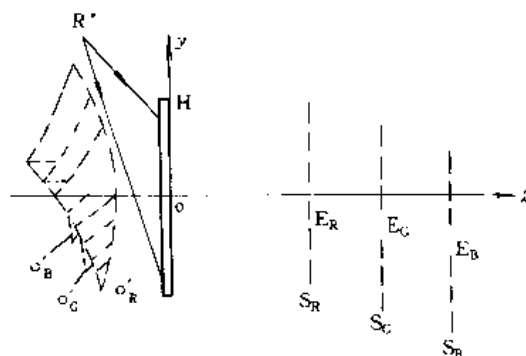


图 10 白光再现彩虹全息图

5.5.2. 一步彩虹全息图^[11]

彩虹全息图的本质是要在观察者与物体的再现像之间形成一个实的狭缝像,使观察者通过狭缝像看物体的像,以实现白光再现。一步法与记录一张像全息图一样,只是光路中多一狭缝,通过透镜同时将物体和狭缝的像记录下来,而不需要主全息图。

5.5.3. 像散彩虹全息图

像散彩虹全息图在记录系统中采用柱面透镜,以减

小线全息图的宽度,从而减少全息图再现像的色模糊,扩大再现像的景深,使之更适合于三维物体的白光全息显示。

5.6. 反射全息图^[12]

上述几种全息图均属平面全息图,反射全息图属体积全息图。拍摄反射全息图时,物光束从感光底版的乳胶面射入,而参考光从底版的背面射入。图 11 是单光路拍摄系统。激光扩束后从背面投射到感光底版作为参考光 R,物体 o 靠近下版 H 放置,物体表面散射的光是物光束。此光路适用于高表面散射的物体。图 12 是双光路拍摄系统(图中 P 为折光镜, M 为反射镜),此时参、物光的光强比可以调整,适用于低表面散射的物体。反射全息图的特点是利用体积全息图对波长的灵敏性,可用白光再现出单色像。许多国家博物馆收藏的全息艺术作品大都是反射全息图,它们有很高的观赏性和收藏价值。

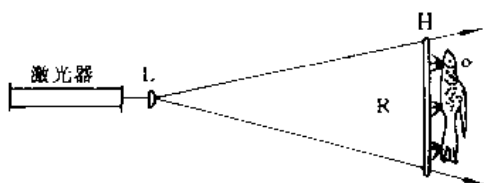


图 11 单光路拍摄系统

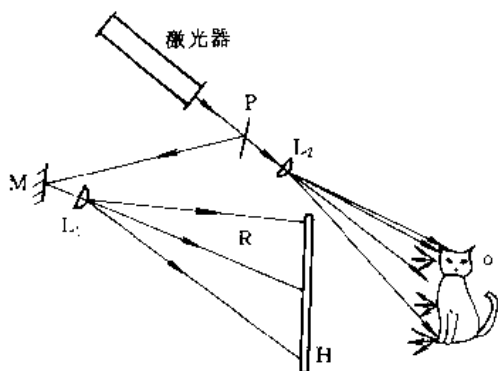


图 12 双光路拍摄系统

5.7. 计算机全息图^[13]

普通全息照相利用干涉法记录来自真实物体的物光波。对平面全息图,所记录的物光波的信息蕴含在全息图的透射系数 $t(x, y)$ 之中。如果获得真实的物光波有困难,或者所需再现的物光波原来并不存在,则不能用普通方法记录全息图。这时,可根据所需再现的物光波分布,事先计算相应的 $t(x, y)$, 然后经过绘图、缩小等步骤,制作具有该透射系数的透明片。使用预先设定的照明光波,同样能由此透明片的衍射光波中得到物光波。由于计算 $t(x, y)$ 的工作量大,绘图精度要求高,以上制作过程需要借助计算机实现,通常得到的透明片称之为计算机全息图。

计算机全息图分两大类:第一类的透射系数 $t(x, y)$ 由模拟记录真实光波的过程获得,具有多种灰度等级,甚至可以取复数值,称为多灰阶全息图。第二类的 $t(x, y)$ 只取零和 1 两个值,物光波的信息以某种规律被编码成这两个数值的空间分布,称之为二元全息图。

计算机全息图有多种应用。例如在工程设计阶段,它可按设计方案显示设计对象的三维形状,为修正和改进设计提供直观的依据。在光学计量方面,它可提供大口径的或特殊形状的标准波面。

5.8. 全息图的衍射效率

全息图的衍射效率 η 定义为再现物光波的光通量 w_o 与照明光波在全息图面积内的光通量 w_p 之比,写为:

$$\eta = w_o / w_p$$

衍射效率 η 是全息图的重要指标。 η 越高,则全息图再现的像越明亮。表示衍射效率的公式分为两类:一类是平面全息图,一类是体积全息图。在每一类中又有振幅调制和位相调制的区别。表 3 列出了各种类型全息图衍射效率的理论值。

6. 全息记录材料

记录材料的性能与全息图的种类和质量密切相关。可以说,全息术的某些应用能否实现,取决于能否获得合适的记录材料。

理想的全息记录材料应满足如下基本要求:(1)高衍射效率;(2)高感光灵敏度;(3)高分辨率;(4)高信噪比;

表 3 各种类型全息图衍射效率的理论值

项 目	平面透射型				体积透射型		体积反射型	
	余弦振幅	矩型振幅	余弦位相	矩型位相	余弦振幅	余弦位相	余弦振幅	余弦位相
调制方式								
衍射效率, %	6.3	10.1	33.9	40.4	3.7	100	7.2	100

(5) 有宽的光谱响应范围；(6) 储存稳定性好；(7) 无环境污染；(8) 使用方便；(9) 价格低廉。虽然已有大量的各种新材料研究工作的报道，但尚无完全满足上述要求的材料。只能根据特定的使用要求，选择相应的材料。

为了将实际记录材料与理想记录材料进行比较，给出了根据理论公式所绘制成的曝光特性曲线^[15]，如图 13 和图 14 所示。其中图 13 为理想材料的 $\sqrt{\eta}$ - E 特性曲线，图 14 为 $\sqrt{\eta}$ - V 特性曲线。图中 η 为全息图的衍射

效率， E 为平均曝光量， V 为全息图上干涉条纹的可见度。

以下介绍常用的全息记录材料。

6.1. 卤化银

这类材料的基本组成是卤化银微晶、增感剂、辅助材料。先将上述材料分散在明胶中作成乳剂，然后将乳剂涂布在照像制版玻璃上，或涂布在照像软片上。

卤化银记录材料的特点是：感光灵敏度高，感光的光谱响应范围宽，记录材料的储存期长，全息图的储存寿命也长。缺点是：后处理较麻烦，噪声较大，衍射效率较低。

卤化银记录材料是全息术中使用最多的材料，常用的商品牌号及基本特性参数见表 4^[16]。

前苏联报道的 PE-2 胶片系列材料^[14]，同时具有高衍射效率、低噪声和高分辨率，可用于制作白光再现的反射全息图。英国的 Ilford Ltd 公司报道的 Ilford 卤化银软片^[16]可用于大量复制全息图，此材料的特点是噪声低，对于短脉冲曝光互易律仍不失效，最大的感光波长正好是红宝石脉冲激光器发射的 694nm 激光。中国天津感光胶片公司生产的全息干版及全息软片也可满足制作透射型全息图的部分需要。

卤化银感光材料经全息照相后，一般的主要处理过程是：显影→水洗→定影→水洗→干燥。不同类型的全息图，采用不同的显影剂、定影剂。常用的显影剂为 D-19，主要成分为米吐尔、无水亚硫酸钠、对苯二酚、碳酸钠、溴化钾，或 D-76；常用的定影剂为 F-5，主要成分为硫代硫酸钠、无水亚硫酸钠、冰醋酸，(铝) 钾矾。经显影、定影处理后，卤化银颗粒变成金属银，形成的是吸收型全息图，这类全息图的衍射效率很低。为提高全息图的衍射效率，需经漂白处理，将吸收型全息图变成位相型全息图，但这样会使全息图的噪声增大。因此是否采用漂白处理，可根据使用的需要权衡决定。

所谓漂白是一种氧化还原反应，其主要过程是漂白液中的氧化剂从金属银取得一个电子，而使银变成银离子 (Ag^+)，而 Ag^+ 易与漂白液中的阴离子作用，形成近乎透明的卤化银盐类。漂白处理后的全息图，曝光部分因含透明银盐，折射率大于未曝光区，从而形成了折射率调制的位相全息图，衍射效率明显提高^[16,17]。

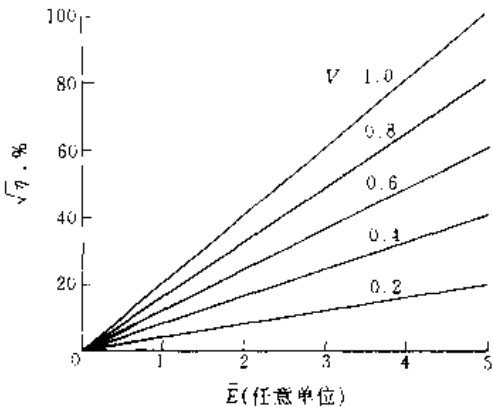


图 13 理想记录材料 $\sqrt{\eta}$ - E 特性曲线

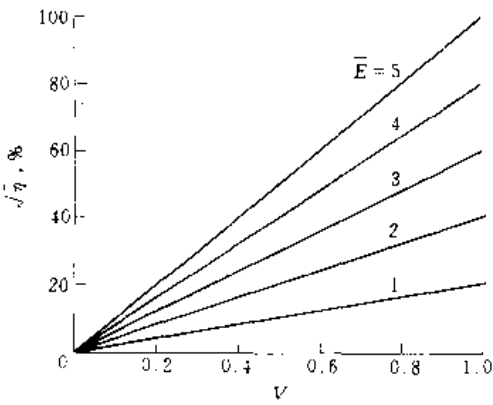


图 14 理想记录材料的 $\sqrt{\eta}$ - V 特性曲线

表 4 卤化银材料的牌号及特性参数

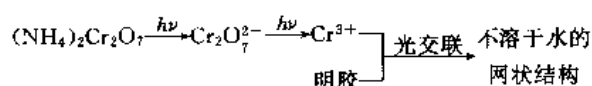
材料牌号	片基材料	乳胶厚度, μm	灵敏的波长, nm	曝光量, $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	分辨率, cyc/mm
柯达 649F	干版/胶片	15~17/5~7	全色	50~70	2800
阿克发 8E75HD	干版/胶片	7	633/694	20~40/10~20	5000
阿克发 8E56HD	干版/胶片	7	400~550	30~60/20~40	5000
柯达 SO-253	胶片	9	633 或全色	30~50	<2000

6.2 重铬酸盐明胶

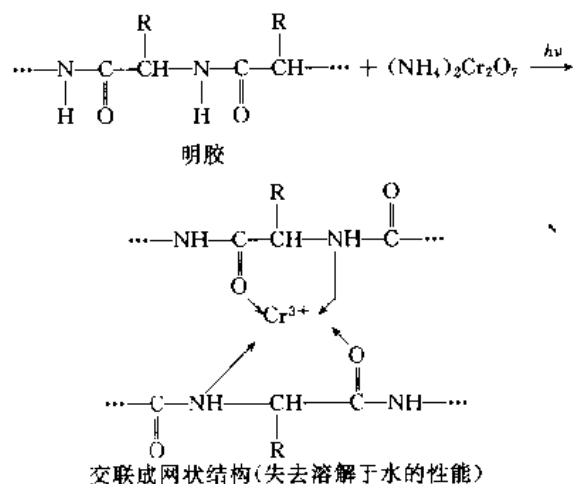
早在公元 1800 年,就已知水溶性的重铬酸盐加入某些生物有机胶中可使这些物质变为光敏。之后,报道了许多有关重铬酸盐明胶的成像机理的研究^[18~28]。60 年代末,国际上开始将重铬酸盐明胶用作全息照相的记录材料;中国在 70 年代初着手研制,主要用于制作全息光学元件和全息图工艺品。

重铬酸盐明胶用于全息照相具备了接近理想的光学特性,如衍射效率高,体积全息图的衍射效率可趋于理论极限,即 100%;分辨率高(可超过 5000cyc/mm);信噪比也高。缺点是重铬酸盐明胶感光灵敏度低,做成的干版有暗反应,储存寿命短,需用现作,做完的全息图对湿度敏感,必须密封保存。

重铬酸盐明胶的成像机理为光交联,光交联反应的示意式如下:



重铬酸盐明胶的硬化机理直到近年来才较明确。在光的作用下,重铬酸盐中的正六价铬离子(Cr^{6+})被还原为正三价的铬离子(Cr^{3+}),而 Cr^{3+} 可和羰基或氨基中的氧和氮元素上的孤对电子进行配位结合,而使分子间发生交联,成为水不溶物。三价铬离子和明胶中的羰基或氨基配位交联反应如下(式中 R 代表烷基)^[29]:



用重铬酸盐明胶制作全息图时,其干涉条纹的光强极大和光强极小部分所形成物质的硬度不同,因而对水的溶解度不同。经过水显影后,就形成了折射率调制的全息图。

全息干版的制备方法如下:

(1) 直接涂布法 在蒸馏水中溶解一定量明胶,过

滤,在该溶液中加入适量的坚膜剂、重铬酸铵及辅助材料。将上述物质混合均匀,即为感光液。然后将其涂布在清洗好的干版玻璃上,涂布量根据使用要求而定。

制备全息干版的流程示意图如图 15 所示。

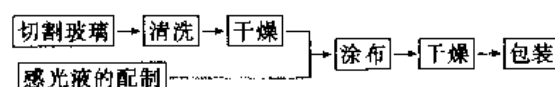


图 15 直接涂布法流程示意图

(2) 后敏化法 此方法的流程示意图如图 16。

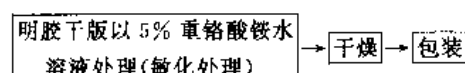


图 16 后敏化法流程示意图

采用此方法时,首先需要制备明胶干版。制备明胶干版的方法有两种:一种方法是将明胶溶液加入辅料后,直接涂布在玻璃版上,干燥后备用,如中国天津感光胶片公司与北京理工大学 1985 年所鉴定的产品及工艺。另一种方法是将银盐全息干版的卤化银清洗掉,晾干备用。若采用柯达 649F 全息干版则效果最好,这是由于其明胶的硬度和厚度以及玻璃片基的质量等皆适合于全息照相的要求。

照相后,干版的后处理工艺为:显影、定影(异丙醇中脱水)、干燥、然后密封储存。

重铬酸盐明胶全息干版的感光特性曲线如图 17 所示^[1],图中符号的含意与图 13,14 同。记录时的波长为 488nm,两平面波夹角 45°,对称入射。

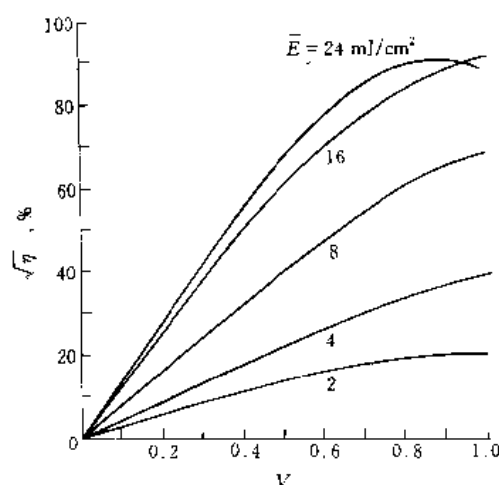


图 17 重铬酸盐明胶片的 $\sqrt{\eta}$ -V 特性

重铬酸盐明胶全息干版对波长大于 560 nm 的光基

本上不敏感,通过加入光谱增感剂如亚甲基蓝或亚甲基绿可使干版的光谱灵敏范围向红光区扩展。J. Blyth 报道了用 1,1,3,3-四甲基胍、铬酸钾、亚甲基蓝和明胶组成的感光体系,可作成明亮的反射全息图^[24]。A. A. Andrade 研究了微波干燥全息图的方法^[25]。

6.3. 光致聚合材料

光致聚合材料具有高衍射效率、高分辨率、高信噪比和高稳定性,是一种较理想的位相型全息记录材料。

60 年代末和 70 年代初,许多研究者报告了丙烯酸系的感光体系^[30~36]。到 1985 年,美国 Polaroid 公司报道了实用的 DMP-128 光致聚合型全息记录材料^[37]。日本的佳能和富士通公司报道较多的是聚乙烯吡啶体系^[37~41]。1989 年美国 Du Pont 公司报道了 HRF 光致聚合体系^[42],这类材料既可记录透射全息,又可记录反射全息。其衍射效率可达 99%,感光灵敏度为 10~100mJ/cm²,全息图在高温、高湿下稳定。

中国自 1988 年开始研究丙烯酸体系的光致聚合型记录材料^[43]。该体系材料有 4 种型号。其中 PHR-1 型,感光波长为 633nm,647nm;PHR-2 型,感光波长为 488nm,514.5nm,PHR-3 型为全色感光。上述材料的衍射效率在 80% 以上,感光灵敏度为 3~12mJ/cm²,分辨率大于 4000cyc/mm。此体系的材料,对湿度较敏感,作成的全息干版,在干燥条件下可存放半年,作成的全息图需密封保存。另外,可方便地用于实时全息技术方面的有 PHR-4 型材料,其感光灵敏度为 10~20mJ/cm²,分辨率为 2000cyc/mm。

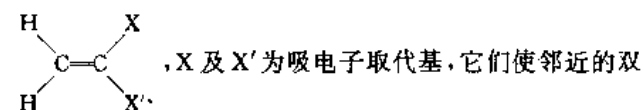
PHR-3 型记录材料,分别用红光、蓝光和绿光进行全息照相后所测定的衍射效率-曝光量的特性曲线如图 18、图 19、和图 20 所示,图中 K 为参-物束比。此全息记录材料可用于制作真彩色反射全息图。

1992 年,中国报道了防潮的光聚合体系^[44,45],衍射效率可达 90% 以上,感光波长 $\lambda=488\text{nm}$,感光灵敏度为 30~300mJ/cm²,分辨率大于 4000cyc/mm。

光致聚合材料的成像机理如下:

由于光的照射,在聚合体系中产生了游离基,并引起聚合反应,称之为光聚合。通过这种聚合过程,小分子或单体聚合成大分子聚合物。

各种烯类单体在光的作用下可以相互结合而成为聚合物。可用于直接进行光聚合的活性单体具有下列结构:



由于光的照射,在聚合体系中产生了游离基,并引起聚合反应,称之为光聚合。通过这种聚合过程,小分子或单体聚合成大分子聚合物。

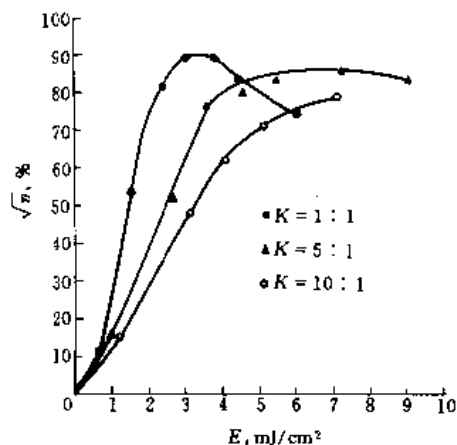
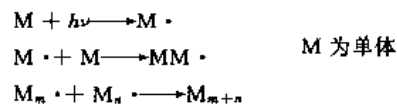


图 18 不同 K 时,PHR-3 型介质衍射效率的平方根与曝光量的关系($\lambda=632.8\text{nm}$)

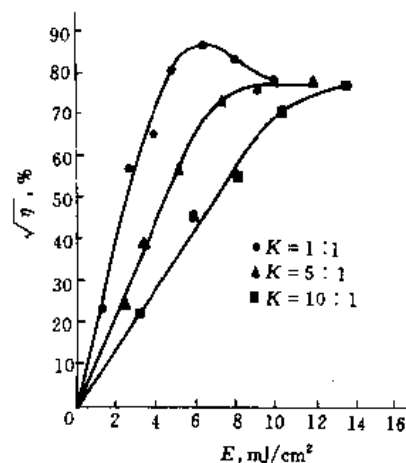


图 19 不同 K 时,PHR-3 型介质衍射效率的平方根与曝光量的关系($\lambda=514.5\text{nm}$)

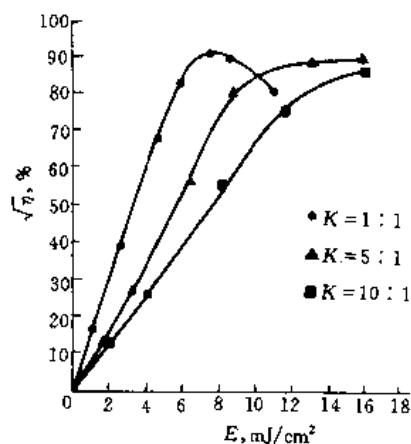
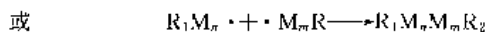
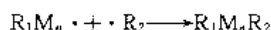
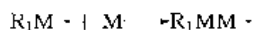
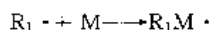
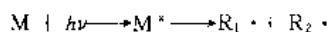


图 20 不同 K 时,PHR-3 型介质衍射效率的平方根与曝光量的关系($\lambda=488\text{nm}$)

另一类是单体吸收光子后成为激发态,随后分解成游离基,游离基再引发聚合反应,如下式:



如果在光聚合体系中加入受光后易生成游离基的引发剂,可提高聚合体系的感光度。

光致聚合材料用于全息照相时,图象的形成如图21所示。图21a为曝光阶段(光引发阶段),经特定波长的激光能量的作用,在光聚合体系中产生了游离基,图21b表示聚合成大分子。由于干涉场中的光强分布不同,记录材料不同部位的聚合度也不同,经过图21c显影、定影后,聚合度不同的物质反映在光学特性方面就显示出折射率的差异,聚合度愈高,折射率愈大。

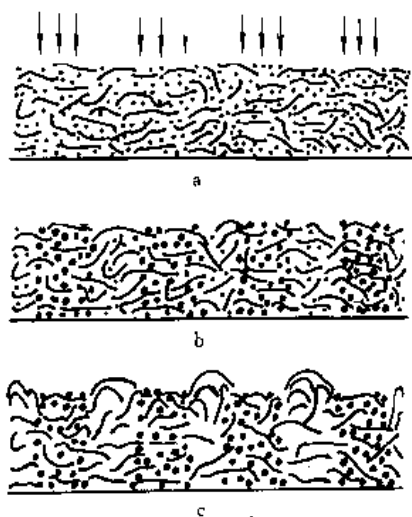


图21 成像机制示意

~分散剂大分子; ·单体分子; •聚合物大分子

6.4. 光致抗蚀剂

所谓光致抗蚀剂就是受紫外光、X射线、电子束、离子束等辐照后,溶解度能发生变化的耐蚀刻薄膜材料^[47]。利用这类材料,经过曝光和显影等工艺处理,可作成浮雕图形。按产物的溶解度分类,经曝光和显影,反应产物的溶解度增加的是正性抗蚀剂,溶解度减少的是负性抗蚀剂。

光致抗蚀剂易于复制超细零件,已广泛地用于电子微细加工工业。在全息技术中,利用光致抗蚀剂可作成浮雕型全息图。进而作成模压全息的模版,可大批量地生产全息图象,制作闪耀反射光栅,闪耀透射光栅,以及计算全息图等。

国际市场上较有影响的产品是美国 Shipley 公司的 AZ-1350, AZ-1450, AZ-2400; 东京应化公司的 OFPR 800, OFPR1000, ODUR-1010 等^[48]。

在全息模压复制中,制作母版至关重要,目前主要用正性光致抗蚀剂如 AZ-1350 制作母版。若利用 He-Cd 激光器发射的 441.6nm 波长的激光记录,感光灵敏度约为 10~60mJ/cm²,记录材料的厚度接近 1μm。图22中的参数可供参考^[49]。实际确定生产条件时,需作一系列的实验,要在衍射效率、感光灵敏度,分辨能力之间综合权衡。

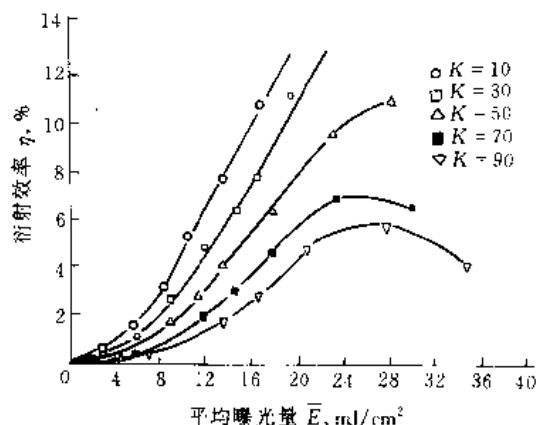


图22 各种K时, η 随平均曝光量 \bar{E}_0 的变化关系

80年代后期,报道用 Shipley 公司的 Microposit-1450J (AZ-1450J)^[50]制作全息光学元件;这种材料具有高分辨率、高衍射效率、优良的物理性质和可重复能力,非常适合制作全息扫描器。文献[51]报道了 He-Ne 激光记录的负性光致抗蚀剂,可作成浮雕全息图。文献[52]报道了一种新的正性光致抗蚀剂,用 Ar⁺激光器的 488nm 曝光,感光灵敏度为 40mJ/cm²,分辨率可达 800cyc/mm,这种材料有望成为较好的正性光致抗蚀材料。

6.5. 光导热塑(性)材料

这是一类实时记录材料,1966年问世。其基本结构是在玻璃片基上顺序涂敷以透明导电层(SnO₂或In₂O₃)、光导层和热塑(性)材料层^[53]。

导电层的作用是作为电晕充电的一个电极以及利用其电阻作为电加热器,要求透明、均匀、导电性好。常用氧化锡或氧化铟。光导层是形成静电潜像的关键材料,要求光导性能好、暗衰小。由三硝基苄酮增敏的聚乙烯吡啶是灵敏度较为理想的材料。热塑性材料层是信息的载体,要求透明、耐老化、软化时电荷保持力强、软化温度适中。常用氢化松香,但其耐老化性能差。据报道,苯乙烯-辛基癸基异丁烯酸共聚物稳定性好,能反复多次使用。

光导热塑(性)材料和其他记录材料不同,必须经电晕充电敏化方可使用。曝光后由于光导特性的变化产生了干涉条纹一致的静电潜像。光照区静电压力大,加热软化的热塑(性)材料受挤压发生凹陷,非光照区受压力小,塑料表面凸出,从而构成了表面凹凸形变的浮雕型全息图。

国际上,光导热塑(性)记录系统已商品化;70年代末,中国着手研究。这类材料的特点是可实时干涉显影、重复使用、明室操作。已广泛用于实时干涉计量、全息显示、光测力学、流体力学研究等方面。

6.6. 光致折变材料

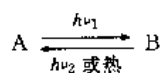
该类材料在光的作用下,折射率发生变化^[54]。属此类材料的主要有:(1)铁电晶体,如铌酸锂、钽酸锂、铍酸钡等;(2)铋硅族盐类,如硅酸铋、锗酸铋、钛酸铋;(3)半导体材料,如砷化镓、碲化镉、磷化铟等;(4)光电陶瓷,用的最多的是铅-镧-锆-钛烧结体系。

光致折变材料,在全息术中主要作为厚记录材料。它可多重记录全息图,适合高密度全息存储。它的另一重要用途是作为光学位相共轭用的功能材料。光学位相共轭是70年代末期发展起来的一种强光学技术,它利用四波混频、三波混频或反向受激散射等作用过程,使相对于某一具有特定定位相空间分布的入射光波场产生一种传播方向与其相反,而空间位相具有共轭分布特点的新光波。位相共轭技术在光学信息处理、光计算、光通讯、干涉计量等领域都有重要的应用前景。

6.7. 光致变色材料

某些有机和无机物,受一定波长的光照射时,发生颜色变化;而在另一波长光或热的作用下,又恢复到原来的颜色,这类材料称光致变色材料。光致变色材料可用于存储全息图、光学信息处理以及光学逻辑运算。

光致变色现象可用下式表示:



式中A和B是同一分子两种状态,具有不同的颜色, $h\nu_1$, $h\nu_2$ 是两种不同波长的光能。

光致变色材料有两种:一种是各向同性的,另一种是光致各向异性的,称为光致二向色性材料。如果二向色吸收很小,就称之为光致双折射材料。

文献[55]报道了偶氮染料明胶体系的光致二向色性。偶氮染料体系中光致双折射较明显的材料有甲基橙-聚乙烯醇体系,亮黄-明胶体系^[56]。这些有机光致变色材料,也是全息记录材料研究的一个热点。

6.8. 液 晶

液晶是兼有液体和晶体性质的功能材料。液晶光阀

作为空间调制器,已普遍应用于信息处理、光计算等领域。它的非相干-相干转换功能已用于真彩色全息记录系统^[57],利用胆甾型液晶可间接地记录微波全息图^[58]。利用向列型液晶材料的电光效应,可以制成动态散射液晶屏,用于消除全息显微镜中的散斑噪声。文献[59]报道了用掺偶氮染料的液晶记录全息图,文献[60]报道了用带侧链的聚酯液晶作全息信息存储记录材料。

此外,尚有磁光材料、硫族化合物等也可作为全息记录材料。

7. 全息显示

全息图可以显示真实物体的逼真的三维像。特别是发明了能用白光再现的彩虹全息图、反射全息图和体视全息图,使全息照相在三维显示方面具有了强大的生命力。全息照相已走出实验室,进入了社会、经济、市场,走进了千家万户。

7.1. 彩色全息图

一般的彩虹全息图和反射全息图可用白光再现单色像,而彩色全息图可用白光再现多色像。多色像有两种情况:一种是假彩色的,即再现像的颜色是拍摄者预先设计的,通过拍摄时的光路设计或感光底版曝光后的特殊工艺处理实现预定的色彩。另一种是真彩色的,即再现像的颜色与拍摄时原物体的颜色相同。彩色全息像比一般全息像含有更多的信息量,具有更高的艺术表现力。

根据颜色的视觉理论,人眼视网膜上有三种感色的锥体细胞,分别对红、绿、蓝(R, G, B)三种颜色敏感,这三种颜色称为三原色。拍摄真彩色全息图时,需要用红、绿、蓝三色激光。适用的激光器及其波长有:Kr⁺激光器或He-Ne激光器的红光,波长分别为647.1nm和632.8nm,Ar⁺激光器或YAG倍频激光器的绿光,波长分别为514.5nm和530.0nm,Ar⁺激光器或He-Cd激光器的蓝光,波长分别为457.9nm和441.6nm。

真彩色全息图由三原色激光拍摄的三个全息图重叠组成。当用白光沿拍摄时参考光的方向照明时,其中红、绿、蓝三个波长的光波与各自颜色光所形成的全息图的三个衍射光波在同一方向,并由相加原理产生和原物体颜色相同的真彩色虚像。

7.1.1. 真彩色反射全息图

一种采用银盐乳胶和重铬酸明胶(DCG)制作夹层反射全息图的单光路布置如图23所示。DCG的感光度虽然比银盐干版低得多,但它有足够高的分辨率、高衍射效率和低散斑噪声。另外DCG对红光几乎全透,很适合组成真彩色反射全息图^[61]。图23中a图是用Ar⁺激光器的488.0nm和514.5nm激光在DCG版上记录反射全息图的光路,平均参、物夹角为150°,发散参考光R的中

心光线和 DCG 表面的法线成 30° ，三维彩色物 o 尽量靠近记录材料。DCG 版的明胶层迎向物光，和一块干净玻璃板之间充满折射率匹配液。b 图是用 He-Ne 激光器的 632.8nm 红光的记录光路，其中 Agfa 8E75HD 银盐干版乳胶面迎向参考光。c 图是组合后夹层全息图的再现光路，DCG 版迎向照明光。当白光沿记录时的参考光方向照明全息图时，可在原物位置观察到彩色再现虚像 (I_o)。

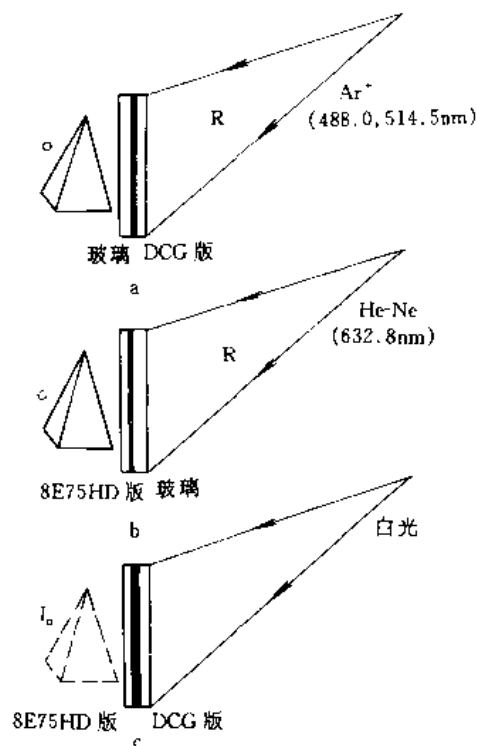


图 23 用 DCG 和 8E75HD 组成夹层反射全息图

如前所述，光致聚合物由于具有高分辨率、高衍射效率、对可见光谱的全色感光响应和介于银盐和 DCG 之间的感光灵敏度，因此很适合制作真彩色全息图^[62,63]。

记录材料在处理时的厚度的变化将引起反射全息图的再现波长比记录时的激光波长有较大的偏移，即引起色偏。银盐干版处理后，乳胶厚度将收缩。用红色激光拍摄反射全息图时，再现像往往为橙红，橙色，甚至绿色。DCG 材料经处理后，乳胶厚度膨胀，用蓝色激光拍摄反射全息图时，再现像往往为绿色，绿橙色，甚至橙色。因此，要获得真彩色反射全息图，再现时重现记录波长是至关重要的。

对银盐乳胶，主要采取两种类型的处理。一种是按常规的显影、定影处理，然后用膨胀剂浸泡。膨胀剂可采用 10% 的山梨(糖)醇，也可采用不同浓度和不同温度的异丙醇。另一种是去掉定影过程，根本不使银盐底板上的明胶塌陷，例如采用鞣化显影液 CW-CZ, PBQ-Ⅰ 或 432 漂

白液。它们的配方如表 5、表 6 和表 7 所示。

表 5 CW-CZ 显影液配方, g/L

邻苯二酚	10
抗坏血酸	5
无水亚硫酸钠	5
尿 素	50
无水碳酸钠	30

表 6 PBQ-Ⅰ 漂白液配方, g/L

对苯醌	2
柠檬酸	15
溴化钾	50

表 7 432 漂白液配方, g/0.5L

A 液	
溴化钾	50
硼 酸	1.5
B 液	
对苯醌	2

注：使用前将等量的 A、B 液混合。

7.1.2. 真彩色彩虹全息图

在图 24 的真彩色彩虹全息图 H 上共记录了三组近于水平方向的光栅，用白光照明时，三原色光中的每一色光都要在垂直方向形成红 (R)、绿 (G)、蓝 (B) 三个狭缝实像，一共是 9 个。其中三原色光对各自光栅产生的三个狭缝实像在纵向的投影是重叠在一起的。观察者的眼睛通过这三个狭缝实像可看到原物的真彩色像，如图所示^[64]。

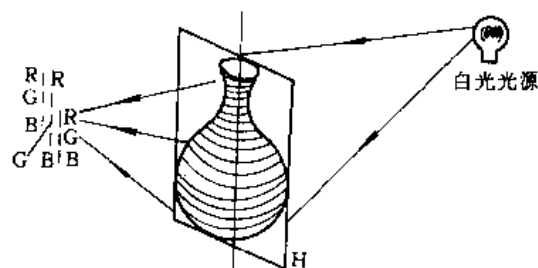


图 24 三原色彩虹全息图真彩色像的再现

本条 5.5. 介绍了彩虹全息图的拍摄可采用二步法和一步法，真彩色彩虹全息图的拍摄也是如此。其中一步

法比较简单,但需要消色差透镜。二步法的视场角和观察范围比较大,是一种实用的方法。文献[65]讨论了真彩色再现像的颜色保真度。

7.2. 体视(合成)全息图

体视全息图是由一系列具有不同视差的普通二维正片通过全息照相合成得到的,它能实现原物体的准三维显示。所谓准三维显示,一方面,它不同于全息图由于同时记录了一个三维物体的振幅和位相而直接得到原物的三维再现像;另一方面,它客观上达到了三维显示的效果,既是立体的,又包含有一定的视差信息。

360°体视全息图是美国人 L. Cross 于 1977 年实现的^[66]。它做在一个大圆筒上,当用白炽灯以适当的位置和方向照射,并使圆筒缓慢转动时,可从圆筒外看到体视全息图再现在圆筒中心处的立体运动的形像。图 25 是 360°体视全息图的拍摄和再现。图 a 是电影片的拍摄。被拍摄者在缓慢转动的台上,电影摄影机拍下他的表演,一般每幅电影片对应于台子转动 1/3 度,则台子转动一周共需拍摄 1080 幅电影片。

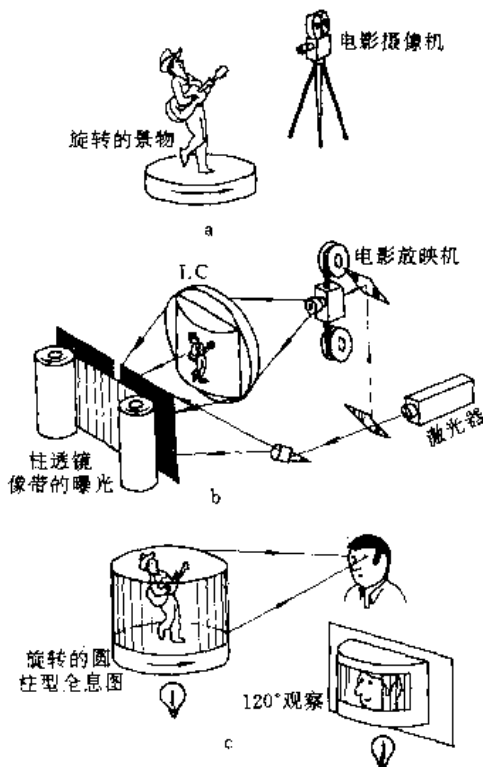


图 25 360°体视全息图的拍摄和再现

图 b 是 360°体视全息图的拍摄合成简图。激光束通过电影放映机将每幅影片成像在一柱面透镜 LC 上,柱透镜将该像在水面方向会聚成约 1mm 宽的窄带,投在全息软片上,窄带高约 20~30cm。参考光从上面(或下

面)射入。全息软片前置一约 1mm 宽的狭缝,每当一幅影片曝光后,依次移动狭缝后的全息软片即为体视全息图。图 c 是再现简图。将全息图卷成筒状,使其形状固定,用白光沿原参考光方向照明全息图。全息图上每一窄带将再现一幅二维图像,由于人的双眼各自看到的是分别由不同窄带再现的有一定视差的像,从而产生了体视效果。当圆筒转动时,观察者可看到运动的准三维全息像。

当被摄物或人的位置不动,而照相机或摄影机沿一直线轨道运动,并拍下一系列正片时,可制成平面型的体视全息图。

7.3. 模压全息图

全息图的模压复制技术是 1979 年 RCA 公司为解决视频标准件的全息拷贝而提出的。模压全息图的制作可分三个阶段:首先记录浮雕型原始全息图,然后将其上的干涉条纹沟槽转移到金属模上成金属压模,最后在透明塑料片上压制出浮雕全息图。一个高质量的模压模可以连续压印一百万次以上,很适合于全息图的大批量复制。模压全息图形成了全息产业,在纸币、信用卡、有价证券、商品标志、包装、礼品、贺卡、书刊等方面得到广泛的应用。

按照 5.1. 全息图的分类,模压全息图属于透射式的浮雕型彩虹全息图。由于图面有镀铝层提高了反射率,所以可用反射光方便地观察。一般模压全息图有以下几种类型。

(1) 2D 全息图 物是透明图片或 2D 全息图的再现像,所有的像在一个深度上,像的不同部分按预先设计,可分别呈现不同的颜色。

(2) 2D/3D 全息图 物是透明图片。2D/3D 全息图的像分在二层或二层以上的深度上,各个层以及每层中不同部分的颜色和观察角度均可预先设计。

(3) 3D 全息图 物是立体实物。3D 全息图的再现像是三维的。

(4) 3D 加 2D 背景全息图 物既有透明图片,又有立体实物。它的再现像是三维和二维的组合。

(5) 体视全息图 物是由单一或一系列体视对透明图片组成。它再现准三维全息像。

(6) 真彩色全息图 物为彩色正片或彩色立体实物。由于拍摄浮雕型全息图的记录材料——光致抗蚀剂是蓝敏的,故只能用单色激光拍摄。因此拍摄彩色全息图的方法和 7.1.2. 所述不同。文献[67]和[68]提出了拍摄三维彩色模型全息图的方法。

7.3.1. 浮雕型彩虹全息图的拍摄^[69,70]

浮雕型彩虹全息图的拍摄有以下两种方法。

(1) 两步记录法 两步记录法以二层三色的 2D/3D 全息图为例说明之。图 26 为分层透明片。其中 a 和 b 设

计在同一层,不同颜色;c在不同深度且颜色不同于a和b。

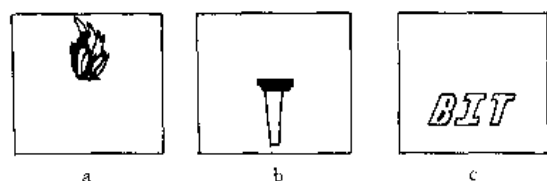


图 26 分层透明片

第一步拍摄主全息图 H_M (由 h_1, h_2, h_3 组成) 如图 27 所示。其中 p_1, p_2, p_3 对应图 26 中的 a, b, c。 p_1, p_2 到全息底版的垂直距离相同, p_3 到底版的垂直距离与之不同, 参考光 R 为平行光。拍摄时分别置入 p_1, p_2 和 p_3 , 对底版的不同部分分别曝光, 得到三个狭窄的子全息图 h_1, h_2 和 h_3 , 它们即为主全息图 H_M 。

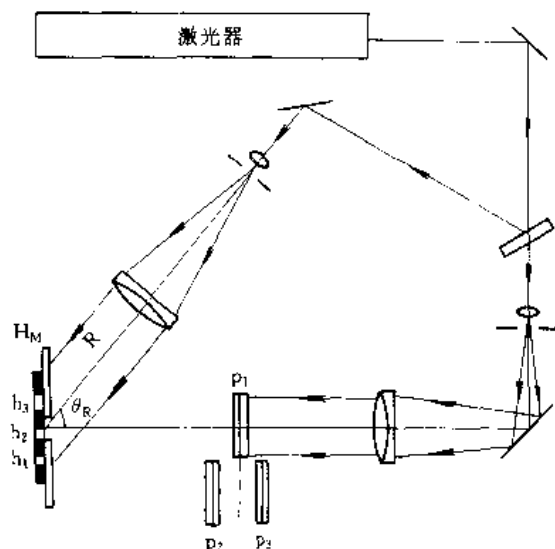


图 27 主全息图的记录

第二步拍摄浮雕型全息图。用共轭参考光照明主全息图 H_M , 再现展视实像, 将它作为记录浮雕全息图的物。由于记录材料为光致抗蚀剂, 故选用 He-Cd 激光器的 441.6nm 波长或 Ar⁺ 激光器的 457.9nm 波长。参、物光束夹角根据所用光刻胶分辨率而定, 一般取 35° 左右。

(2) 掩膜法 掩膜法系将透明黑白图象干版 (掩膜版) T_1 的乳胶面与光致抗蚀剂干版 H 的胶面对贴, 如图 28 所示, 用两束激光照明。其中照明光经过扩束镜 L_1 、柱

透镜 CL 后成为线状光并照明水平方向散射屏 G , 散射屏将光散射后照明 T_1 和 H , 该照明光和经扩束镜 L_2 的参考光在 H 上 T_1 的透明部产生干涉条纹, 而散射屏上线状光的位置即为观察时的狭缝位置。当需要将平面目标上的不同部分设计成不同的颜色时, 可将线状光照明在散射屏不同的部分, 并换上与之对应的透明图像干版 T_1 即可。

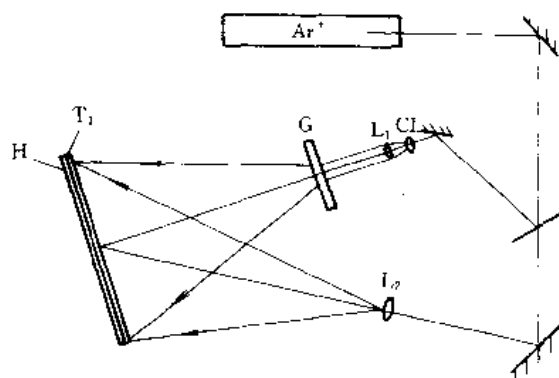


图 28 掩膜法记录浮雕全息图

7.3.2. 金属模版的制作

全息图模压复制时, 它所转移的浮雕条纹十分精细, 其空间频率为 1000cyc/mm 左右, 而浮雕的平均深度仅为光波长的几分之一。因此需要制作高质量的金属模版。其制作工艺如图 29 所示。

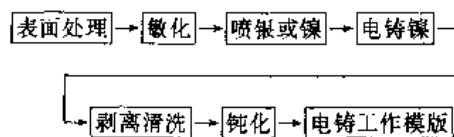


图 29 金属模版的制作工艺流程

浮雕全息图的表面处理至关重要, 主要目的是清除光致抗蚀剂表面的油污和杂质, 以确保镀层牢固。由于光致抗蚀剂溶于碱性溶液, 所以必须用中性洗涤剂清洗。

敏化处理是将光致抗蚀剂表面离子化, 形成均匀分布的反应中心, 以保证镀银反应能够均匀地进行。敏化剂为氯化亚锡溶液。

喷银或喷镍的作用是在光致抗蚀剂的全息图表面形成一个导电层, 它的作用有二: 第一, 通过在光致抗蚀剂表面沉积极细微的金属颗粒, 将浮雕全息图上的干涉沟槽真实地转移到金属表面上; 第二, 导电层在以后的电铸中作为阴极吸引阳离子, 并使其还原成金属镍在其上沉淀, 达到加厚的目的。

电铸镍采用常规的方法,对光致抗蚀剂干版上的导电层进行加厚。电铸液的主盐是氨基磺酸镍,它在镀液中全部离解成镍离子,镀液中带正电的镍离子向阴极移动,并在阴极接受电子,变成镍原子使光致抗蚀剂版上的导电层加厚,形成最原始的第一代银镍版。将银镍版从光致抗蚀剂版上剥离并清洗,然后进行钝化处理。一般用重铬酸铵使版的表面生成一层氧化物,以便在翻铸下一代电铸版时容易剥离。

接下去是翻铸第二代、第三代工作模版。实验表明,一个模版经过 10 次钝化处理,干涉条纹开始部分脱落,所铸版压出的全息图质量变坏。因此,一块母版约可翻 100 块高质量的第三代工作模版。

7.3.3. 全息图的模压复制和热烫印

模压复制是制作模压全息图的最后一道工序。它是在模压机上将金属模版加热到一定温度,以一定压力在镀铝或不镀铝热塑性材料上压印,使金属模版上的精细浮雕条纹转印到热塑性材料的表面,形成模压全息图。

图 30 是模压全息图的生产工艺流程。其中模压复制有两种产品。一种经涂布压敏胶后,复合和模切待用,另一种经涂布烫印胶后,热烫印到塑料卡,纸张,陶瓷等材料上。

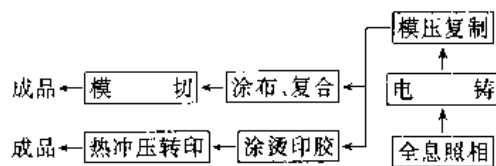


图 30 模压全息图生产工艺流程

7.4. 肖像全息图^[71,72]

全息像的三维特点对拍摄人物肖像有很大的吸引

力。在美国、俄罗斯和西欧等地已制成高质量的肖像全息图。

前面所有全息图的制作均采用连续激光器,而制作肖像全息图则需用脉冲激光器。实用的激光器有脉冲激光器和红宝石脉冲激光器,后者可得到 1~10J 能量的光脉冲。对红宝石激光器的波长 (694nm),常用的记录材料为 Agfa 8E75HD。

由于激光器输出的光脉冲能量很高,当它经过光路中的会聚透镜时,将使透镜焦点处的空气电离,光能大为损耗。因此拍摄光路中,只能用负透镜作为扩束镜。负透镜采用平凹镜,凹面应背离光线方向。前表面反射镜和可变分束器应镀介质膜。

7.4.1. 拍摄光路

通常肖像全息图分两步拍摄。第一步用脉冲激光拍摄透射全息图;第二步用连续激光拍摄白光再现的反射全息图。

第一步拍摄光路如图 31 所示^[73a]。两束物光各经漫射屏 D_1 和 D_2 后从不同角度照明被摄者,以达到较好的照明效果(图中 M 为反射镜, P 为折光镜, L 为扩束镜)。参考光的布置必须保证它被全息干版 H 反射的约 10% 的光不直接照射到人体。被摄者离全息干版的距离为 1~2m 左右,物光和参考光的光程必须大致相等。

第二步拍摄可用白光再现的反射全息图如 5.6. 所述。对记录介质采取膨胀或收缩工艺时,可使再现的肖像呈现橙红、橙、橙绿不同的颜色。

7.4.2. 安全防护

安全防护包括两方面:人眼和激光器。

由于拍摄肖像全息时,被摄者不戴防护眼镜,因此必须保证进入人眼的照明能量在安全限度以内。对于 Q-开关红宝石激光器,人眼视网膜上的最大安全能量限值为 $0.07\text{J}/\text{cm}^2$ ^[73b,73c]。

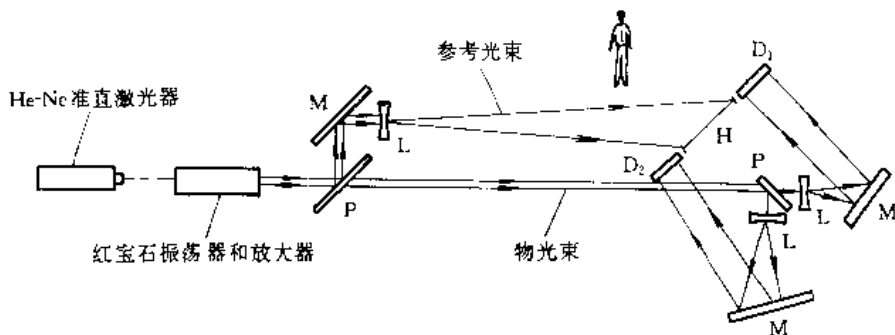


图 31 双照明光拍摄光路

视网膜上的激光能量是通过人眼角膜传递的。如果眼睛已适应了暗室条件,则瞳孔直径约为 7mm。在这种最坏的情况下,平行光束进入眼角膜所允许的入射激光的最大能量密度为 $\approx 5 \times 10^{-2} \text{ J/cm}^2 [73d]$ 。

如图 31 所示,激光束经扩束并通过漫射屏后才照明被摄者。一般采用毛玻璃作为漫射屏。对眼睛的安全来说,特别要提醒的是:从毛玻璃漫射的光,在环绕入射光束方向的一个小角度内,有很大的峰值。考虑到安全系数后,激光束入射到漫射屏后的能量密度也应低于 $0.07 \text{ J/cm}^2 [73e]$ 。

拍摄光路中,应安装可靠的挡板和护罩,以防被摄者偶然看到来自参考光或照明光的镜面反射。拍摄前,应当采用与脉冲激光束同样方向传播的 He-Ne 激光,以便于进行物光和参考光的安排和调整。

除了被摄者眼睛的安全外,操作人员的眼睛安全也要特别注意。人们通常认为激光束的方向性很好,其定向反射束有径可循,激光对人眼损伤是易于预防的,其实不然。由于操作者的疏忽大意和缺乏防护知识,引起意外激光眼损伤事故是屡见不鲜的,表 8 给出了 14 种反射体引起激光眼损伤的事例^[73c]。

表 8 造成眼损伤的意外激光反射

反射体	损伤眼数	反射体	损伤眼数
各种透镜	4	功率计	1
介质膜板	2	测试纸	1
在光路中移动的物品	2	从显微镜目镜中反射	1
曲面镜	2	窗玻璃	1
有机玻璃盒	1	溅射液体	1
人角膜白斑	1	绘图纸	1
黑相纸	1	粉笔	1

对于高功率的 Q-开关红宝石激光器,特别要当心光路中光学透射元件的表面反射光,要避免这些反射光进入激光器。

8. 工业上的应用

8.1. 全息干涉计量^[74]

8.1.1. 全息干涉的特点

全息干涉计量是全息照相应用最为成功的领域之一。全息干涉计量通过干涉图形的研究,揭示了物体折射率的变化与分布,体表微小形变及物体内部结构的缺陷。和普通的干涉计量相比较,它有如下特点:

(1) 全息照相通过单次或多次曝光的方法赋予了干涉计量第四个自由度——时间,可使被测物体在不同时刻反射的光波发生干涉,从而可以比较同一物体在不同时刻的微小差别。

(2) 在测试光路中,除了物体外,有辅助光学系统,由于物体变化前后的光波都经过同样的系统,故系统的加工误差、像差、材料等缺陷基本上不影响干涉条纹的形状,从而降低了对辅助光学元件的要求。

(3) 全息图可以记录粗糙表面的散射光波,因此不必对被测物进行研磨、抛光等加工工序。

(4) 利用计算机全息图可产生所需要的标准波面,直接与待测波面进行比较。

8.1.2. 单次曝光法

单次曝光法(实时法)可用来研究物体当前状态与参照状态之间的差异。例如,先设定物体不受外力的状态为参照状态,记录物体的全息图,并将经显影等处理后的全息图严格复位。此时用原参考光照明全息图,并用原照明光照明原物。当原物受到外力时,当前的物光波和由全息图产生的原物光波将在虚像的表面形成特定的干涉条纹,从而揭示了当前物体表面的微小变形。

8.1.3. 两次曝光法

两次曝光法可用来研究物体变化前后两个状态之间的差异。用同一参考光波,在同一干版上两次记录同一物体变化前后的全息图,当用原参考光波照明全息图时,将再现出变化前后的两个物光波,并发生干涉,在虚像表面形成干涉条纹。它反映了物体的变化。

8.1.4. 多次曝光法

对膜片振动分布的研究常采用多次曝光法(时间平均法)。它是在膜片的振动过程中,记录其全息图,而记录的时间远大于膜片的振动周期。它在同一底版上,记录了许多不同时刻的物光波。全息图再现时,所产生的这些物光波互相干涉,类似于多束光干涉。由干涉图形可找出膜片上的等振幅点轨迹和各点的振幅值。

8.1.5. 利用计算机全息图检验非球面元件

通过被测元件的光波与一个已知光波干涉,由干涉图形判断前一光波的波面形状和元件缺陷,是光学元件干涉检验的基本方法。用此方法时为了能简单而准确地判断被测波面形状,希望已知波面与理想的待测波面形状相同。但是如果要求的待测波面有某种特殊的形状,待测元件的制造比较困难,那么要获得作为标准的已知波面将更困难。这时可用计算机全息图来产生标准波面。

8.2. 全息光学元件

全息光学元件(HOE)与折射型光学元件不同,是一种用干涉法制作的薄型衍射型光学元件,可以完成普通光学元件的成像、分光和分束等功能。

8.2.1. 全息透镜

具有会聚光或发散光功能的全息光学元件称为全息透镜。其中正透镜可对单色光照明的物体成像。与普通透镜比较,全息透镜有重量轻,便于制造和易于获得大相对孔径等优点。由于全息图可多重记录,因此还可做成多焦点全息透镜。全息透镜的主要缺点是像差大,色差严重,通常只适用于单色物体的成像。全息透镜已成功地应用于头盔显示器和飞机平视显示器系统中。

8.2.2. 全息光栅

具有色散分光功能的全息光学元件称为全息光栅。通常采用光致抗蚀剂记录浮雕型光栅。在其表面镀金属膜后,即得到反射光栅。与普通的机械刻划光栅比较,全息光栅有如下特点:

(1) 可制作高密度的光栅,其密度可达到记录材料的分辨极限。

(2) 全息光栅的线条由干涉条纹分布决定,没有机械刻划时难以避免的周期性误差和局部缺陷,因此用作光谱分析时不会出现“鬼线”,杂散光也比较弱。

(3) 可直接制作在凹面基底上,使光栅同时具有色散和聚焦的功能,并能制作相对孔径大,集光能力强的凹面光栅。

8.2.3. 全息分束器

具有光栅结构的全息图都可用作分束镜。由两束平面波记录的反射型体积全息图可用作分束比可调的分束器,而由多次曝光记录的复合光栅,还可使照明光波分解成多束出射光波。

8.3. 全息信息存储

把待存储的文字、图片等制成透明图片,然后记录它的傅里叶变换全息图(见5.3.),即完成了全息存储。除黑白透明片外,还发展了高密度存储彩色透明片的方法^[76]。用于全息信息存储的记录介质,除银盐外,还有光导热塑性材料、铈酸锂、硅酸铋等。

全息信息存储的优点是存储密度大,抗干扰性好和易于查取读出。高存储密度不仅是由于透明图片的傅里叶变换全息图面积只有 $1\sim 2\text{mm}^2$,而且还因为体积全息图的角度选择性,可在同一地点记录多个全息图。

8.4. 全息显微术

全息显微术是全息术与显微术相结合的技术。和一般显微术相比,其优点是能存储透明的厚标本,无需制备薄片。尤其是对一些活的标本,可用高功率的连续激光或脉冲激光拍摄全息图,长期保存,进行三维观察。

在全息术与显微术相结合的技术方面,一般采用两

种方法:预放大和后放大。前者是用普通显微镜将物体的像放大以后记录其全息图,然后用共轭光通过该全息图及原显微镜再现出原物实像,再用另一台显微镜观察实像。其最大优点在于能记录并观察厚标本,记录时不需精细对焦,再现后,可对厚标本实像进行逐层调焦观察。后者是先拍摄物体的全息图,再用显微镜观察其再现像。

8.5. 化学方面的应用

全息体积光栅被广泛地用于研究化学反应中的反应速度和扩散系数^[76,77]。由于X射线有较好的相干性,可以用X射线全息显微术考察有机和晶体的分子结构^[78]。利用全息干涉计量和无损检测的方法可研究和测定材料的泊松比以及测定混凝土和光滑钢件之间的分子结合力^[79]。此外,利用脉冲激光器的激光可以记录和研究发动机或火焰燃烧时的瞬态现象^[80]。

用全息照相法无损检测轮胎便是一例^[81]。该法是将轮胎在两种不同状态下所显示的全息图记录在同一照相底版上进行比较。一种状态是轮胎未受外力作用时摄取的全息图,这个全息图上的干涉条纹反映了不受外力的轮胎表面轮廓情况。另一种状态是轮胎在受外力作用时摄取的全息图,这时轮胎由于受力,其表面发生位移,表面轮廓发生变化。这个全息图上的条纹对前一个全息图的条纹来说,就发生了移动。由于轮胎有一定的形状,所以在同样力的作用下,轮胎各部位所发生的位移并不相同,因而各部位所对应的条纹的形状和间距也不相同。当轮胎内部结构正常,无异物、无缺陷时,这种条纹的形状是连续的,是与轮胎的外形轮廓变化相协调的。但当轮胎结构异常和有缺陷时,则轮胎表面异常部位的应变率与其周边的应变率有所不同,干涉条纹将表现出有局部突变和畸形。根据条纹变化和局部畸形可检测出轮胎内部的缺陷。

参考文献

- [1] Collier, R. J., Burckhardt, C. B., Lin, L. H., "Optical Holography", pp. 1~605, Academic Press, New York, London, 1971.
- [2] H. J. 考尔菲尔德主编,郑庸等译,《光全息手册》,399页,科学出版社,北京,1988年。
- [3] 于美文等编著,《光学全息及信息处理》,346页,国防工业出版社,北京,1984年。
- [4] 赵达尊、张怀玉编著,《波动光学》,409页,宇航出版社,北京,1988年。
- [5] 于美文、张静方著,《全息显示技术》,265页,科学出版社,北京,1989年。
- [6] 徐大雄主编,《实用全息摄影》,176页,北京邮电学院出版社,北京,1989年。
- [7] 于美文、张静方著,《光全息术》,401页,北京教育出版社,北京,1995年。

- [8] Gabor, D., *Nature*, **161**, 777 (1948).
- [9] Leith, E. N., Upatnieks, J., *J. Opt. Soc. Am.*, **53**, 1377 (1963).
- [10] Benton, S. A., *J. Opt. Soc. Am.*, **59**, 1545 (1969).
- [11] Chen, H., Yu, F. T. S., *Opt. Lett.*, **2**, 85 (1978).
- [12] Denisjuk, Y. N., *Sov. Phys.*, **7**, 543 (1962).
- [13] Lohmann, A. W., Paris, D. P., *Appl. Opt.*, **6**, 1739 (1967).
- [14] Bryskin, V. Z. et al., *Soviet J. Opt. Technol.*, **52**(7), 436~7 (1985).
- [15] Wood, G. P., *SPIE*, **615**, 74 (1986).
- [16] Kostuk, R. K., *SPIE*, **1212**, 55 (1990).
- [17] Phillips, N. J., *SPIE*, **532**, 28 (1985).
- [18] 水松元太郎等编著, 丁一等译, 《感光性高分子》, 330页, 科学出版社, 北京, 1984年。
- [19] Lin, L. H., *Appl. Opt.*, **8**(5), 963 (1969).
- [20] 佐佐木政子编, “日本印刷学会论文集”, 1975.
- [21] Grimm, L. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1767 (1983).
- [22] Curran, R. K. et al., *Appl. Opt.*, **9**(7), 1651 (1970).
- [23] Chang, B. J., *Optical Engineering*, **19**(5), 642 (1980).
- [24] Blyth, J., *Holographic International Winter*, 22 (1989).
- [25] Andrade, A. A. et al., *SPIE*, **1**(1051), 104 (1989).
- [26] Angell, D. K., *SPIE*, **1**(883), 106 (1988).
- [27] Firnia, A. et al., *SPIE*, **1**(1136), 53 (1989).
- [28] Margerum, J. D. et al., *Photo. Sci. Eng.*, **12**, 177 (1968).
- [29] 佟文甫等编著, 《平版制版化学》, 下册, 236页, 印刷工业出版社, 1982年。
- [30] Jenney, J. A., *J. Opt. Soc. Am.*, **60**, 1155 (1970).
- [31] Jenney, J. A., *J. Opt. Soc. Am.*, **61**, 1116 (1971).
- [32] Miller, L. J. et al., *Macromolecules*, **7**, 179 (1974).
- [33] Booth, B. L., *Appl. Opt.*, **14**, 593~601 (1975).
- [34] Jeugy, M. J. et al., *Opt. Commun.*, **13**, 25 (1975).
- [35] Sharlandier, P. et al., *Opt. and Quantum Electronics*, **17**, 443 (1985).
- [36] Cristina, S. et al., *Appl. Opt.*, **26**, 1989 (1987).
- [37] Ingwall, R. T. et al., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **53**, 601 (1985).
- [38] Hariharan, P., *Optical Engineering*, **19**(5), 638 (1980).
- [39] Ingwall, R. T., *SPIE*, **523**, 306~312 (1985).
- [40] Yamagishi Yasu et al., *SPIE*, **600**, 14 (1986).
- [41] Matsumoto, K. et al., *SPIE*, **193**, 198 (1979).
- [42] Harkey, J., *Holographic International Winter*, 26 (1989).
- [43] 马春荣、郎恒元, 北京工业学院学报, **8**(2), 75 (1988).
- [44] Cun lin Zhang et al., *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **5**(3), 493 (1992).
- [45] 张存林等, 光学学报, **13**(8), 728 (1993).
- [46] 中国科学院化学研究所编著, 《非银盐成像体系》, 285页, 科学出版社, 北京, 1983年。
- [47] 野野恒三郎, 高分子, **33**(11), 1984.
- [48] “Ullmann”, 5th ed., vol. A13, p. 84, 1989.
- [49] H. M. 史密斯著, 马春荣等译, 《全息记录材料》, 317页, 科学出版社, 北京, 1984年。
- [50] Kuo, W. A., *Tech. Aerospace Rep.*, **24**(4), 2285 (1986).
- [51] Guanghe, L. et al., *China J. Lasers*, **14**(8), 503 (1987).
- [52] Ichimura, K. et al., *SPIE*, **1212**, 73 (1990).
- [53] 安守忠编, 《全息及激光应用学术交流会议论文集》, 35~36页, 太原, 1991年。
- [54] 侯印春等, 《光功能晶体》, 125页, 中国计量出版社, 北京, 1991年。
- [55] Solano, C., *Appl. Opt.*, **26**(10), 1989 (1987).
- [56] 张齐等, 光学学报, **10**(1), 42 (1991).
- [57] 蔡铁权等, 光学学报, **10**(7), (1990).
- [58] 王婉仪, 应用激光, **6**(1), 10 (1986).
- [59] Chen, A. G. et al., *Opt. Lett.*, **17**(17), 1231 (1992).
- [60] Hvilsted, S. et al., *Opt. Lett.*, **17**(17), 1234 (1992).
- [61] Kubota, T., *Appl. Opt.*, **25**(22), 4141 (1986).
- [62] Jeony, T. H., Wesly, E., *Holosphere*, **16**(4), 22 (1989).
- [63] 张静方、马春荣、郎恒元, *SPIE*, **1238**, 306 (1991).
- [64] Hariharan, P., *Progress in Optics*, **IX**, 265 (1983).
- [65] 张静方等, *SPIE*, **1238**, 401 (1991).
- [66] Cross, L., *SPIE*, **120**, 60 (1977).
- [67] 范诚、江朝川、郭履容, 光学学报, **11**(11), 1032 (1991).
- [68] 张静方, 光学技术, (1), 24 (1993).
- [69] 张静方, 光学技术, (2), 22 (1994).
- [70] 蔡学强、柯重来, 应用激光, (4), (1992).
- [71] Bryskin, V. Z., Krylov, V. N., Staseiko, D. I., *SPIE*, **1238**, 448 (1991).
- [72] Bepalov, V. G., Krylov, V. N., Sizov, V. N., *SPIE*, **1238**, 457 (1991).
- [73a] Siebert, L. D., *Proc. IEEE*, **56**, 1242 (1968).
- [73b] American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, Ohio, 1972.
- [73c] ANSI Z136.1-1973.
- [73d] GB 10435-89.
- [73e] 关崇文等, 中国激光, **12**(2), 113 (1985).
- [74] 顾去吾, 光学学报, **1**(2), (1981).
- [75] 张静方等, *SPIE*, **1230**, 694 (1990).
- [76] Kim, H., Chang, T., Yu, H., *J. Phys. Chem.*, **88**(18), 3946 (1984).
- [77] Kosar, T. et al., *AIChE J.*, **41**(3), 701~11 (1995).
- [78] Henning, C., *Materialwiss. Werkstofftech.*, **25**(6), 264~71 (1994).
- [79] Nathan, S. S., Mehta, S. D., *J. Test. Eval.*, **6**(4), 284 (1978).
- [80] Miller, R. J. D., Casalegno, R., *Chem. Phys.*, **72**, 371 (1982).
- [81] 梁守智主编, 《橡胶工业手册·第四分册·轮胎》, 修订版, 617页, 化学工业出版社, 北京, 1989年。

quan

醛 Aldehydes

黄凤兴 化学工业部北京化工研究院

刘秀霞 化学工业部北京化工研究院

1. 概述	275	9.3.1. 物理性质	292
2. 醛的物理性质	276	9.3.2. 化学性质	292
3. 醛的化学性质	276	9.3.3. 生产方法	292
4. 醛的生产方法	280	9.3.4. 用途	294
5. 分析检测方法	282	9.4. 芳香醛	294
6. 贮存和运输	283	9.4.1. 物理性质	294
7. 安全和毒性	283	9.4.2. 化学性质	294
8. 用途	283	9.4.3. 生产方法	294
9. 各类典型的醛	283	9.4.4. 用途	296
9.1. 饱和脂肪醛	283	9.5. 酚醛	297
9.1.1. 物理性质	283	9.5.1. 物理性质	297
9.1.2. 化学性质	286	9.5.2. 化学性质	297
9.1.3. 生产方法	286	9.5.3. 生产方法	297
9.1.4. 用途	287	9.5.4. 用途	299
9.2. 不饱和脂肪醛	288	9.6. 缩醛	299
9.2.1. 物理性质	288	9.6.1. 物理性质	299
9.2.2. 化学性质	288	9.6.2. 化学性质	299
9.2.3. 生产方法	288	9.6.3. 生产方法	302
9.2.4. 用途	291	9.6.4. 用途	302
9.3. 羟基醛	292	参考文献	303

1. 概 述

在碳链末端含有羰基官能团的有机化合物称为醛。末端羰基也称为醛基。根据含有末端羰基的多少,分为一元醛、二元醛和多元醛。

一元醛的结构通式为 $RCHO$, 由于式中 R 的不同,一元醛可分为饱和脂肪醛。不饱和脂肪醛(烯醛和炔醛)、脂环族醛、芳香族醛以及含有其他取代基或杂原子的醛(例如,羟基醛、醛酮等)。

二元醛的结构通式为 $HOOCRCHO$ 。多元醛在实际中应用较少。一些典型醛的分类见表1。

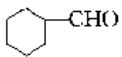
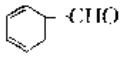
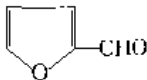
醛的命名有习惯命名法和 IUPAC 系统命名法。

(1) 习惯命名法 在相应的烃基(或含有杂原子的基团)后加一“醛”字来命名,不带支链的醛用“正”字表示,带支链的醛则用异、仲、叔、新等字加在名称的前面来表示。

(2) IUPAC 系统命名法 将带有醛基的最长碳链作为主链,把支链看作取代基,主链中碳原子的编号从距羰基最近的一端开始,按照主链中所含碳原子的数目称为某醛,各支链的位次、名称及醛基的位次都写在醛名称前面。不饱和醛应选择含有醛基和双键或叁键在内的最长碳链为主链,编号时应使醛基的位次为最小,并用阿

拉伯数字表示出重键的位置,称为某烯醛或某炔醛,脂环族醛命名是把脂环族基团作为取代基命名,芳香族醛也是把芳基作为取代基,以侧链作为母体来命名。

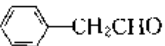
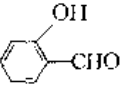
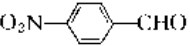
表 1 一些典型醛的分类

名 称	分子式	分 类
正丙醛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	饱和脂肪醛
烯丙醛	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	不饱和脂肪醛(烯醛)
丙炔醛	$\text{CH}\equiv\text{CCHO}$	不饱和脂肪醛(炔醛)
环己基甲醛		脂环族醛
苯甲醛		芳香族醛
β -羟基丁醛	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$	羟基醛
呋喃甲醛		杂原子醛

多元醛的命名应选含有醛基数最多的碳链为主链,醛基的数目用二、三、四表示。

两种命名法的典型例子见表 2。

表 2 醛的命名

分子式	习惯命名法	IUPAC 系统命名法
$\text{CH}_3\text{—CHO}$	乙醛	乙醛
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$	正丁醛	丁醛
$\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{CHO}$ CH_3	异戊醛	3-甲基丁醛
$\text{CH}_3\text{—CH—CH—CH}_2\text{—CHO}$ CH_3 C_2H_5		4-甲基-3-乙基戊醛
$\text{CH}_2\text{CH=CHCHO}$		2-丁烯醛
		苯乙醛
		2-羟基苯甲醛, 邻羟基苯甲醛
		4-硝基苯甲醛, 对硝基苯甲醛
$\text{OHC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$		丁二醛
$\text{OHCCH}_2\text{C(CHO)—CH}_2\text{—CHO}$		3-甲酰基戊二醛

醛分子上的羰基很活泼,同时也影响与羰基相连的

碳原子(α -碳原子)上的 α -氢的活性,可以通过化学反应得到许多重要的衍生物。醛是重要的有机化工原料。

醛类主要来源于 OXO 合成,通过伯醇选择氧化或脱氢,特殊的烯烃氧化工艺等大量生产醛类。在各种植物的香精油中,含有某些醛,但浓度很低。在发酵法生产乙醇过程中,乙醛是一种中间产品,它是由丙酮酸脱羧基生成的。从天然物质分离醛类只有小规模的生产,用于生产长链的芳香醛。

2. 醛的物理性质^[1~4]

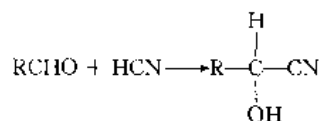
醛的物理性质规律与相应的烃类相似。醛的沸点比相应的烃高,但比相应的醇低。醛的粘度、密度、折射率一般随着分子量的增加而增加,具体的物理性质见 9. 中各类醛。

3. 醛的化学性质^[1~4]

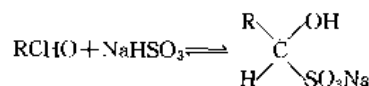
醛类化合物的分子中含有羰基($\text{C}=\text{O}$),由于氧原子的电负性大于碳原子,碳氧之间成键的电子云偏向氧,使羰基上的氧带部分负电荷,羰基上的碳带部分正电荷。因此造成羰基具有亲核能力,能发生亲核加成等反应。由于羰基的作用,使与羰基直接相连的 α -碳原子上的 α -氢原子也比较活泼,容易发生醇醛缩合、卤代等反应。此外羰基还可以发生氧化、还原等反应。

(1) 加成反应 醛类能发生亲核加成反应,加成的难易程度与羰基碳的正电性大小有密切关系。当与羰基相连的是具有供电性的烷基或羰基与芳环直接相连时,不利于发生亲核加成反应。

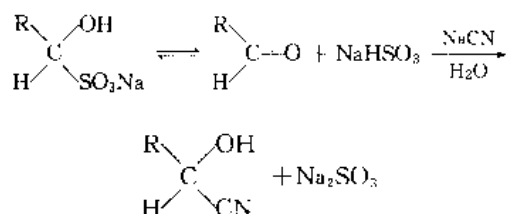
a. 与氰化氢加成生成氰醇 在碱存在下能加快反应速度,加酸使反应速度变慢。在实际制取氰醇时,由于氰化氢剧毒,而且容易挥发,通常采用在反应时临时制备的方法,先将醛与氰化钠或氰化钾的溶液混合,然后加入无机酸反应制得氰醇。也可以先将醛与亚硫酸氢钠反应,再与氰化钠反应制得。



b. 与亚硫酸氢钠加成 醛与亚硫酸氢钠的饱和溶液(40%)能发生加成反应,生成 α -羟基磺酸钠,这是一可逆反应。

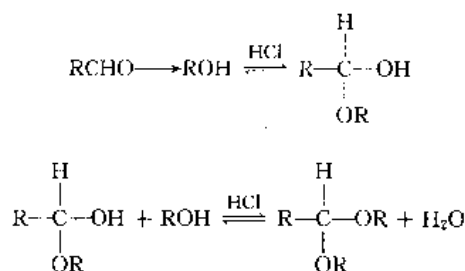


α -羟基磺酸钠在稀酸或稀碱作用下,分解成原来的醛和亚硫酸氢钠,亚硫酸氢钠可以与氰化钠作用放出氰化氢,后者立即与分解出来的醛加成生成氰醇。

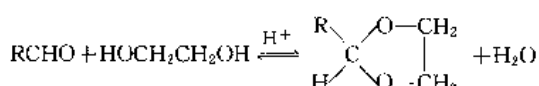


用这个方法制氰醇,可以避免直接使用氰化氢。

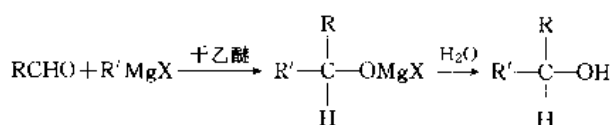
c. 与醇加成 在干燥氯化氢或浓硫酸作用下,醛与无水醇发生加成反应得到半缩醛,半缩醛不稳定,易与另一分子醇反应生成稳定的缩醛。



醛与乙二醇反应生成环状缩醛。



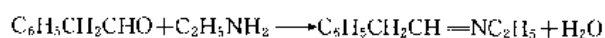
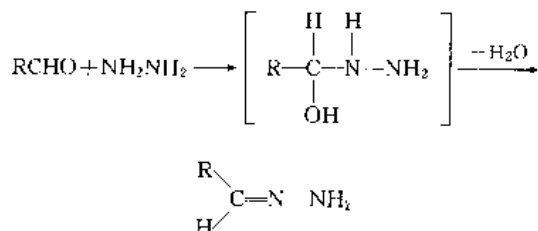
d. 与格利雅试剂加成 醛与格利雅试剂反应,得到的中间产物不分离直接加水水解生成醇。



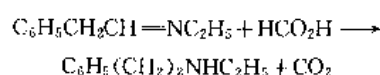
格利雅试剂与甲醛作用得到伯醇,与其他醛作用只能得到仲醇。

e. 与氨的衍生物加成缩合 醛与氨的衍生物如羟胺(NH_2OH)、肼(NH_2NH_2)、苯肼($\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$)、氨基脲

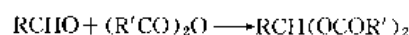
($\text{H}_2\text{NHCNHNH}_2$)、烷基胺(RNH_2)等进行加成反应脱去一个分子的水生成具有“ >C=N- ”结构的化合物,可分别得到腈、腙、苯腙、缩氨基脲等不同的产物。



对这类产物进一步处理,可以得到许多有重要价值的产品,如:



f. 与酸酐加成 醛与酸酐加热时发生加成反应生成二酯。

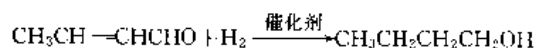
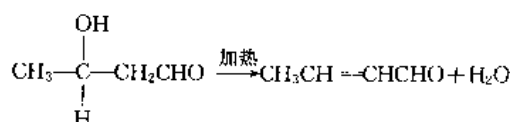
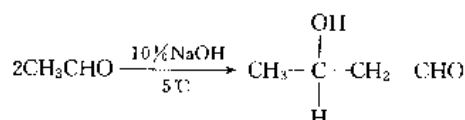


g. Reformatsky 反应 在锌存在下,醛与烷基卤代乙酸反应生成 3-羟基酸酯。

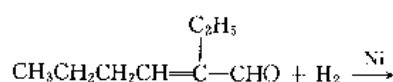
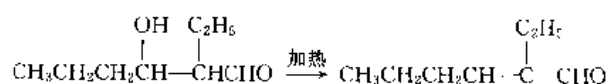
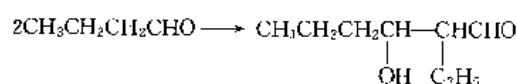
(2) 缩合反应 含有 α -氢原子的醛在碱催化剂作用下可以发生自缩合或与其他醛及其他活性试剂发生缩合反应。如典型的醇醛缩合、克莱森施密特(Claisen-Schmidt)缩合等。

醇醛缩合反应在工业上有重要意义。通过不同的醛缩合可以得到羟基醛,进一步加热或在酸的作用下发生分子内脱水,生成 α,β -不饱和醛,进一步催化加氢可以得到饱和醇。例如,以乙醛为原料制得正丁醇,用正丁醛为原料得到 2-乙基己醇。羟基醛也可以直接加氢得到多元醇。多元醇广泛用于生产涂料、增塑剂、炸药等。如由甲醛和乙醛生产季戊四醇、甲醛与正丁醛生产三羟甲基丙烷、甲醛与异丁醛生产新戊二醇、乙醛自身缩合生产 1,3-丁二醇等。

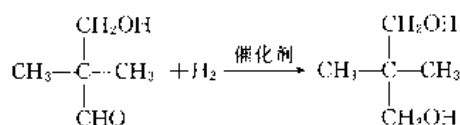
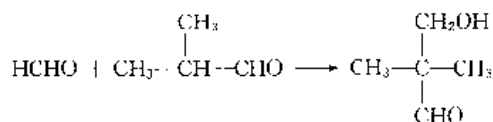
通过醇醛缩合可以得到比原料醛的碳原子数多一倍或两种醛所含碳原子总和的新的醛或醇。例如,由乙醛制得正丁醇。



由正丁醛制得 2-乙基己醇。

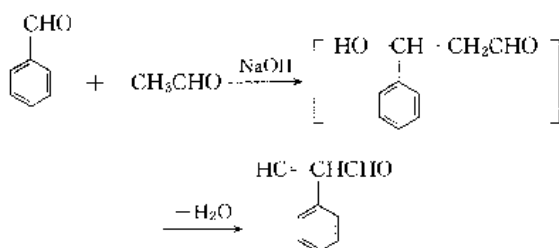


由甲醛和异丁醛制新戊二醇。

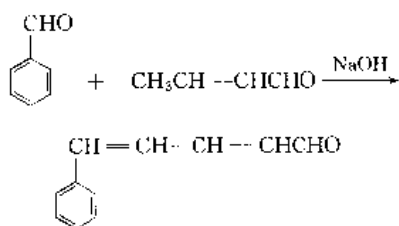


含有 α -氢原子的醛在酸作用下也可以发生醇醛缩合反应生成 β -羟基醛。

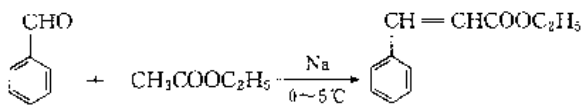
苯甲醛与含有脂肪族醛在碱催化下发生缩合,进一步脱水得到 α, β -不饱和芳香族醛,这一类反应称为克莱森-施密特反应。



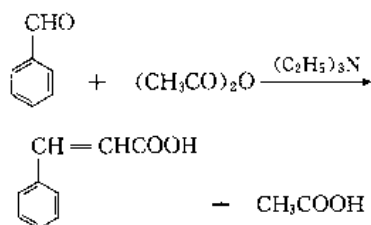
当醛基和甲基之间间隔有一个或一个以上的亚乙烯基的化合物(如 2-丁烯醛)时,醛基的影响可以通过共轭体系传到甲基。该甲基上的氢原子同一般醛的 α -氢原子一样活泼,在碱催化下可以顺利地同苯甲醛发生缩合反应。



苯甲醛与含有 α -氢原子的醛也能发生克莱森-施密特缩合反应。

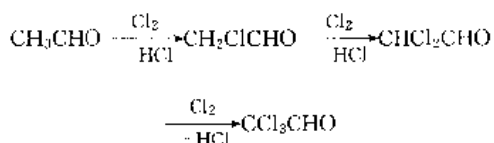


苯甲醛与酸酐在碱作用下发生缩合反应生成 α, β -不饱和酸,这一缩合反应称为柏琴(Perkin)反应。



(3) 卤代反应 醛的 α -氢原子可以被卤素取代,生成 α -卤代醛,如果 α -碳原子上不只一个氢原子时,当第一个氢原子被取代后,第二、第三个氢原子能继续被取

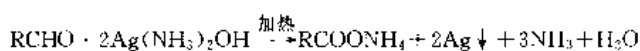
代,生成二卤、三卤代醛。例如,乙醛的卤代反应为:



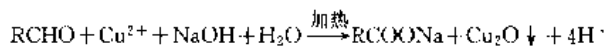
三卤代醛在碱存在下进一步分解生成卤仿。



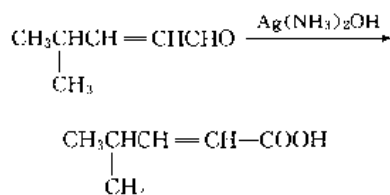
(4) 氧化反应 醛很容易被氧化生成羧酸。例如,醛与上伦(Tollens)试剂(硝酸银与氨的溶液)反应时,醛被氧化成羧酸,银离子被还原为单质的银,这一反应称为银镜反应。



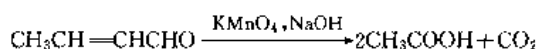
醛也可以被另一种弱氧化剂——费林(Fehling)试剂(由硫酸铜溶液和酒石酸钾钠碱溶液混合而成)氧化,生成羧酸,正二价的铜离子被还原为正一价的铜,生成砖红色的氧化亚铜沉淀。



以上两种弱氧化剂对 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键不反应,可以用于把不饱和醛氧化为不饱和酸。

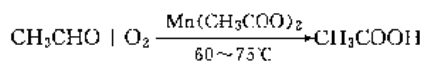


不饱和醛用强氧化剂氧化时,不饱和键也被氧化发生断裂。



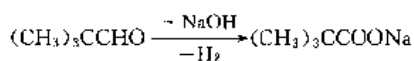
过氧化氢、过氧酸、硝酸、高锰酸钾、三氧化铬、过氧化物等强氧化剂都能使醛氧化生成羧酸。

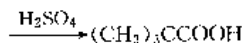
醛在催化剂作用下用空气或氧气氧化生成羧酸。这是工业上生产羧酸的方法之一。加入催化剂可以缩短反应时间和降低反应温度。过渡金属的盐类常用作醛类氧化的催化剂。例如,在工业上用锰盐作催化剂,用空气氧化乙醛制乙酸。



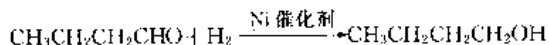
醛类在常温下,在空气中就可以缓慢氧化成酸,但烃基不反应,所得产物为相同碳数的酸。

熔融的醛与碱反应也能得到酸。

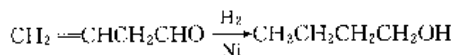




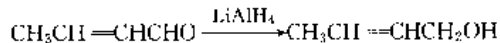
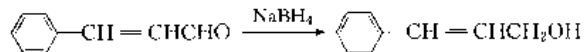
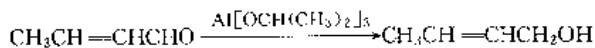
(5) 加氢、还原反应 在 Ni、Pt、Pd、Cu 等催化剂存在下,醛可以被加氢生成醇,这是工业上生产伯醇的一种主要方法。例如,由正丁醛生产正丁醇。



工业上一般采用固定床反应器,在 20~200℃,和 1~30MPa 压力下进行醛类加氢制醇。但如果醛分子中还含有其他不饱和基团时,例如, $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 等,也会同时被加氢还原,而得不到不饱和醇。



醛类可以被金属氢化物等还原剂还原,例如,氧化铝、锂、硼氢化钠、异丙醇铝等。对于不饱和醛,则只还原羰基而能保留其他不饱和键,得到不饱和醇。



用钠、铝、镁等金属和酸、碱、水、醇等作还原剂,也可以把醛还原成伯醇。

使用锌汞齐与浓盐酸作为还原剂,可把醛还原为烃。此法称为克莱门森 (Clemmensen) 还原。不含能与碱发生反应的基团的醛类,使用沃尔夫-基希涅尔 (Wolff-Kishner) 还原及黄鸣龙改进还原法,也可以把羰基还原为甲基得到烃。

(6) 康尼查罗 (Cannizzaro) 反应 不含 α -氢原子的醛在浓碱作用下,醛分子间相互作用,一分子醛被氧化为羧酸,另一分子醛被还原为醇。

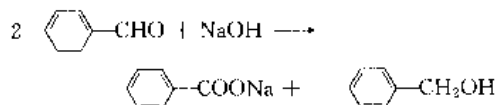
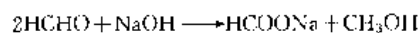
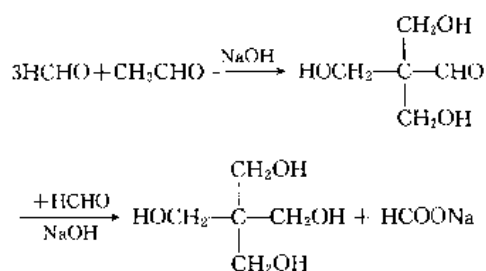


表 3 脂肪醛的一般化学反应^[1]

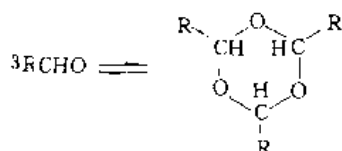
α, β -不饱和羧酸	$+ \text{CH}_2(\text{COOR})_2[\text{R}_2\text{NH}]^-$	醛	$+ \text{H}_2\text{O}$	水合物
1,4-二酮	$+ \text{RCH}=\text{CHCOR}$		$+ \text{ROH}$	缩醛
烯烃	$+ \text{RCH}=\text{P}(\text{Ph})_3$		$+ \text{RSH}$	硫代半缩醛
α -卤代醛	$+ \text{X}_2$		$+ \text{RNH}_2$	甲亚胺
二卤代烃	$+ \text{PCl}_5$		$+ \text{NH}_3 + \text{H}_2$	胺
酰基醛	$+ (\text{RCO})_2\text{O}$		$+ \text{NH}_2\text{OH}$	肟
1,3-二氧杂环己烷	链烯		$+ \text{KNH}_2$	腈
多羟基醛或 α -亚甲基醛	$+ \text{CH}_2\text{O}$		$+ \text{NH}_2\text{NHCONH}_2$	缩氨基脲
醇醛缩合	$+ \text{RCHO}$		$+ \text{NH}_2\text{CONH}_2$	尿素缩合产物
1,3-二醇	$- \text{H}_2$		$+ \text{NaHSO}_3$	α -羟基磺酸盐
不饱和醛	$- \text{H}_2\text{O}$		$+ \text{HCN}$	氰醇
醛	$+ \text{H}_2$		$- \text{H}_2\text{O}$	不饱和腈
醇	$+ \text{H}_2$		$+ \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$	α -羟基酸
羧酸酯	$[\text{Al}(\text{OR}_3)]$		$+ \text{HCN} + \text{NH}_3$	α -氨基酸
炔醇、炔二醇	$+ \text{HC}\equiv\text{CH}$		$\text{R} - \text{XCHCOOR}$	醛酮
醇	$- \text{H}_2$		$\text{R} - \text{XCHCOOR} + \text{Zn}$	α -羟基羧酸酯
羧酸	$+ \text{O}_2$		$+ \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	α, β -不饱和酸
1,3,5-三氧杂环己烷或聚醛	$[\text{H}^+]$		$+ \text{RMgX}$	仲醇

工业上用甲醛和乙醛在氢氧化钠作用下,首先发生醇醛缩合反应得到二羟甲基乙醛,后者再与过量的甲醛发生康尼查罗反应得到季戊四醇,甲醛被氧化为甲酸。



采用类似的反应过程,可以由甲醛和异丁醛生产新戊二醇,由甲醛和正丁醛生产三羟甲基丙烷。

(7) 聚合反应 在酸催化剂作用下,醛三聚生成环状的 2,4,6-三烷基-1,3,5-三氧杂环己烷。在高温时,这一聚合物不稳定,分解成原来的单体醛。



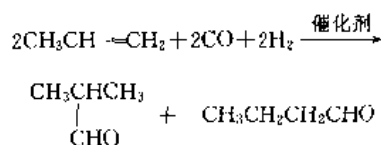
低级醛可以生成齐聚物和聚合物。
脂肪醛的一般化学反应见表 3。

4. 醛的生产方法

醛的合成方法很多,但只有一部分方法在工业中被采用。下面介绍比较重要的生产醛的方法。

(1) 烯烃的羰基合成^[5~9] 烯烃的羰基合成也称为氢甲酰化反应、OXO 合成,这是生产醛和伯醇的重要方法。

羰基合成一般以铑或钴的络合物为催化剂,烯烃、一氧化碳和氢气在加压的条件下加热生成醛。例如,由丙烯制丁醛。



在生产中使用的催化剂和工艺条件不同,正丁醛和异丁醛的比例不同。选择合适的催化剂和反应条件,可以在很大的范围内调节正丁醛和异丁醛的比例。

钌的络合物也用作烯烃羰基合成的催化剂, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$, $\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2$, $(\text{MeOH})_2\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuHCl}(\text{DIOP})_2$ 等都可以作为羰基合成催化剂使用^[10]。

以 SiO_2 等为载体,将水溶性的均相络合催化剂负载其上,使均相催化剂固载化,既保留了均相催化剂的优点,如活性高、选择性好等,又使其具有固体多相催化剂

易分离等优点,在工业上具有相当发展前途^[9,11]。

由羰基合成生产伯醇的工艺过程主要包括以下几个部分,首先进行氢甲酰化反应,然后进行氢甲酰化催化剂的分离与循环使用;对氢甲酰化的粗产物进行分离,分离出主、副反应产物和正、异构醛等组分;再对醛进行加氢、精制得到醇。由羰基合成得到的脂肪醇广泛用于生产增塑剂、表面活性剂、合成润滑油、石油产品添加剂等。

羰基合成可以生产许多重要的有机化工原料,见图 1。

(2) 由醇的氧化、脱氢^[12,13] 伯醇氧化是生产低级醛的一种重要方法。目前,工业上仍采用甲醇氧化制甲醛。工业上也曾采用乙醇氧化制乙醛,但由于其技术经济指标差已被乙烯氧化法所代替。现在只有一些小厂仍采用乙醇氧化法。

用于伯醇氧化制醛的催化剂较多,例如,银催化剂、铁-钼催化剂、 Cr_2O_3 类催化剂等。钒类催化剂也可以用于这些反应,例如,用 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 浸渍 NH_4VO_3 , 经过焙烧得到 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ 催化剂,可以用于醇氧化制取相应醛^[14]。

在相转移催化条件下,对醇进行电氧化也能制得醛^[15]。

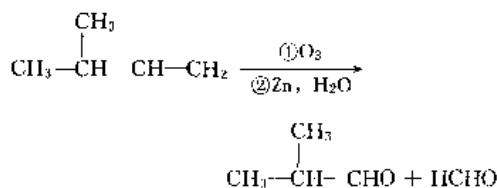
在催化剂作用下,伯醇脱氢可以得到醛。这是一个吸热反应。一般在常压、250~400℃ 条件下进行,常用铜或银为主催化剂,加入 Zr、Co 或 Cr 为助催化剂。这一工艺的优点是可以同时回收氢气,而且纯度较高,不需经提纯就可以应用。醇催化脱氢是一个平衡反应,高温、短停留时间在经济上是有利的。

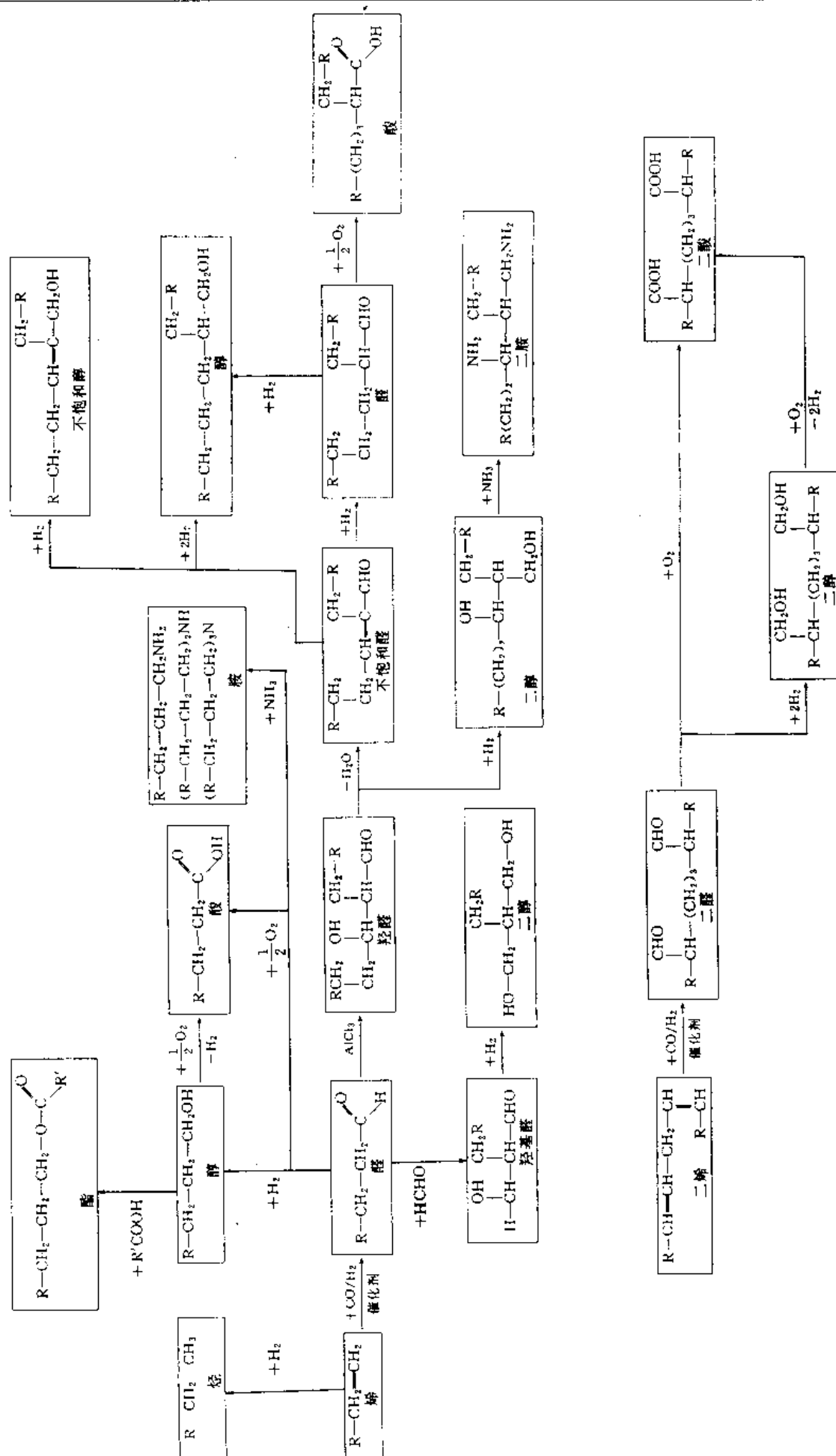
伯醇脱氢过程中放出的氢气,通过引入氧气或空气使其氧化成水并放出热,把这一脱氢反应的吸热过程转化为放热过程,有利于节约能源,便于在工业中应用。在实际生产中,脱氢和氧化这两个反应是同时发生的,应注意氢气与氧气(或空气)的爆炸极限。

(3) 烃类氧化 乙烯直接氧化制乙醛是工业大规模生产乙醛的主要方法,称为 Wacker-Hoechst 法。用氯化钨和氯化铜为催化剂,氯化钨水溶液使乙烯被催化氧化为乙醛,而氯化钨被还原成钨,氯化铜使钨再生而自身被还原成亚铜,最后亚铜在氯化钨水溶液中反应再生成氯化钨,完成这一催化反应的循环过程。

在适宜的条件下,烯烃可以被氧化成不饱和醛。丙烯在高温下用空气氧化是目前工业生产丙烯醛的唯一方法。

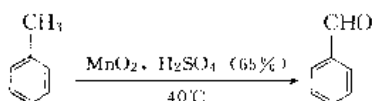
烯烃用臭氧氧化生成臭氧化物,再用水水解或催化加氢得到醛(或酮)。



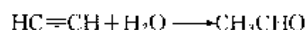
图 1 由醛基合成过程的有机化工原料^[5]

C_3 和 C_4 烷烃氧化可以得到醛。丙烷或丙烷-丁烷混合物在 $425 \sim 460^\circ\text{C}$ 、 $0.7 \sim 0.8\text{MPa}$ 条件下进行气相氧化, 转化率为 20%, 产物中含乙醛约 20%, 甲醛约 15%, 甲醇 15%、有机酸 11%。该工艺目前尚未在工业中得到应用。甲烷、乙烷氧化生产醛在工业上没有实用价值。

甲苯在缓和氧化剂或在较温和的条件下用空气氧化得到苯甲醛。

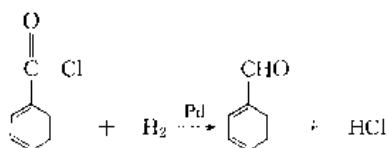


(4) 乙炔水合 在汞催化剂作用下, 乙炔与水进行水合反应制得乙醛, 这是经典的工业生产乙醛的工艺路线。



(5) 醇醛缩合 醇醛缩合用于生产碳原子数增加一倍的 β -羟基醛、 α,β -不饱和醛以及加氢得到饱和醇。

(6) 酰氯还原 酰氯在适宜的催化剂作用下加氢得到醛, 这一反应称为罗森蒙德 (Rosenmund) 还原反应。通过这个反应可以把羧基转化为羰基, 在实际应用上具有一定的意义。



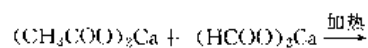
反应中所用 Pd 催化剂是经过硫酸钡部分毒化处理的, 可以避免深度还原。用金属氢化物可以代替催化加氢使酰氯还原为醛。例如, 三叔丁氧基氢化铝锂可以使酰氯在 70°C 还原为醛。在湿醚中用金属钠还原乙酰氯也可以得到乙醛。

在二甘醇二甲醚中以三叔丁氧基氢铝钠 (Sodium-tert-butoxyaluminumhydride) 作为催化剂, 可以使酰氯转化为相应的醛。许多醛都可以用这种方法制得。脂肪族、脂环族、芳香族酰氯、 α,β -不饱和酰氯、二元酰氯都可以以较高的收率得到相应的醛^[16]。

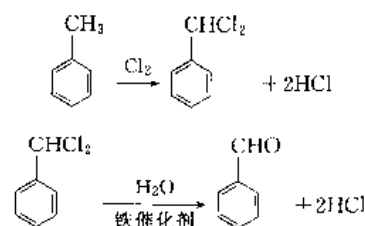
(7) 羧酸、酯、酸酐加氢还原 羧酸、羧酸酯、酸酐在催化剂存在下可以加氢得到相应的醛。使用 Ru-Sn 双金属催化剂, 载体为金属氧化物 (如 Al_2O_3 、 SiO_2 等)、活性炭或树脂。可以由羧酸、酯、酸酐制取许多种醛, 包括饱和或不饱和的脂肪族醛、脂环族醛、杂环族醛等。

例如, 由 RuCl_3 、 SnCl_4 、 NaBH_4 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制得的 Ru-Sn-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于异戊烯酸加氢, 以 78.5% 的收率得到异戊烯醛^[17]。

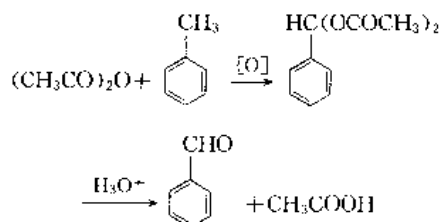
(8) 羧酸盐分解 羧酸的钙、钡或其他重金属盐加热分解, 得到含有醛、酮和甲酸钙的混合物, 通过分离得到醛。



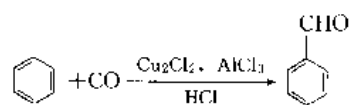
(9) 烷基芳烃侧链反应制醛 甲苯氯代得到的苄基二氯水解是工业上生产苯甲醛的一种主要方法。



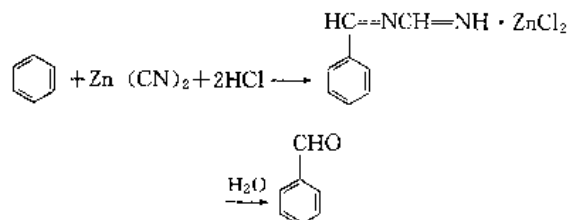
甲苯与乙酸酐加成再进一步氧化得到二乙酸酯, 再经酸性水解, 得到苯甲醛。



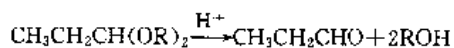
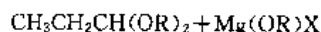
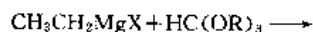
在氯化亚铜和氯化铝存在下, 用一氧化碳和氯化氢处理苯能得到苯甲醛。



若用氯化锌代替氯化亚铜和氯化铝, 也能得到苯甲醛。



(10) 由格利雅试剂制醛 格利雅试剂与原甲酸酯反应可以得到脂肪醛或芳香醛。



5. 分析检测方法

利用羰基的特有反应, 以化学方法定性或定量分析醛。如土伦试剂与醛发生银镜反应, 但需注意的是土伦试剂与酚和胺类也能发生类似反应。费林试剂与醛反应生成黄色或砖红色沉淀。2,4-二硝基苯肼与醛反应生成 2,4-二硝基腙, 为桔黄色结晶, 易于分离提纯, 可以用来

鉴定醛。亚硫酸氢钠与醛进行加成反应生成的 α -羟基磺酸钠易溶于水,不溶于饱和的亚硫酸氢钠溶液中,而以沉淀析出,可以用来鉴定醛。利用醛与席夫(Schiff)试剂(品红试剂)作用生成非常特征的洋红色这一特有颜色反应可以很灵敏地鉴定醛。

常用色谱分析和光谱分析检测醛。气相色谱法是工业上最重要的定性和定量分析醛类的方法。操作过程(固定相、载气、检测器等)与样品的性质和实际的要求有关。对于大多数醛,可以用填充柱,柱材质可以是不锈钢柱、玻璃柱、石英柱等。柱长度一般为1~3m,内径2~4mm。也可以用涂有极性固定相的毛细管柱(20~100m长)。最常用的担体是脱水硅藻土。载气可以是 H_2 、 He ,如果用 H_2 作载气,要注意防止醛类被加氢。

用红外光谱、核磁共振可以鉴定醛类化合物。红外光谱是检测分子中存在羰基的最好方法。 $C=O$ 伸缩振动的强谱带出现在 $1700cm^{-1}$ 附近。 $RCHO$ 类醛为 $1725cm^{-1}$, C_6H_5CHO 为 $1700cm^{-1}$, $>C=C\backslash CHO$ 为 $1685cm^{-1}$ 。用核磁共振测定醛基($-CHO$),饱和脂肪醛的醛基H在9.4~9.8ppm远低场处吸收,这个质子和相邻质子的偶合常数很小,一般为0~3Hz。对于 $R-CH=CH-CHO$ 类不饱和脂肪醛在9.3~10.2ppm处吸收,偶合常数与其构型(E型或Z型)及取代基有关。

6. 贮存和运输

醛类一般用玻璃或不锈钢设备贮存和运输。也可以用衬有聚乙烯或其他涂层的容器贮运。铝也可以用于贮存某些醛类。对于一些醛溶液,例如,甲醛、乙二醛等,不能用铝或普通钢制容器贮存,因为醛能自动氧化生成酸,不仅腐蚀设备,而且生成的酸会改变醛的颜色。

醛在空气中易氧化,在贮存和运输过程中要严格密封,避免与空气接触。有时用氮气密封保护。也可以加入稳定剂和抗氧化剂以防止醛自动氧化和聚合。

在有强质子酸或非质子酸的情况下,会使醛催化反应生成环状的2,4,6-三烷基-1,3,5-三氧杂环己烷。在低温时会增加生成这种三聚体的可能性。因此对于一些醛类,若不加入稳定剂则不能在低于20℃的温度下长时间贮存。

7. 安全和毒性

许多醛类,尤其是低级脂肪醛都是挥发性的可燃性液体。在室温下,低级脂肪醛的蒸气在空气中就可以达到爆炸浓度。

所有的醛都属于有毒物质,但只有低级醛对人体有比较严重的危害。

低级脂肪醛具有较强烈的刺激性,长时间接触会使皮肤、眼睛、呼吸系统发炎。随着分子量的增加,醛的刺

激性下降。人体吸入少量的醛可以忍受,并可以排泄掉,不会累积致病。

在处理醛类化合物时,必须小心防止液体醛或醛蒸气与眼睛、皮肤和呼吸器官接触。要穿戴安全服装、戴安全手套和防护眼镜。

由于一些醛具有强烈的令人不愉快的气味,在生产、贮存和运输时有必要进行环境监测。生产中排出的含醛废气要集中排放,并燃烧处理。含醛废水用化学法和生化法处理。生化氧化法是处理含醛废水过程中应用较多的方法。例如,含乙醛的废水采用曝气法处理5h, BOD由430mg/L下降到35mg/L。在同样条件下,含丙醛的废水的BOD由410mg/L下降到25mg/L。但用生化处理不饱和脂肪醛、异构体的脂肪醛时,效果不如处理饱和直链脂肪醛好。

空气吸除法是利用空气中的氧使醛类氧化,此法可用于含醛废水的处理。用活性炭吸附处理含醛废水也具有较好的效果,但不适宜用于亲水性大、挥发度高的低分子醛。

8. 用途

醛类化合物是用途广泛的有机化工原料和中间体。通过加氢或氧化可分别制得相应的醇和酸。例如,由乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛、2-乙基己醛加氢能得到具有重要用途的相应的醇。乙醛、丙醛、丁醛氧化可以制得相应的酸。这是工业上生产醇和酸的重要方法。

低分子量的醛通过醇醛缩合及进一步脱水、加氢或歧化可以分别得到羟基醛、 α,β 不饱和醛、多元醇等重要产品。这些产品广泛用于生产增塑剂、涂料、农药、炸药、树脂、溶剂、染料、食品添加剂、防腐剂、除草剂、橡胶抗氧化剂等。一些高分子的醛(如苯乙醛、邻羟基苯甲醛、对甲氧基苯甲醛)用于生产香水和香料。醛类胺化制得的脂肪胺是生产农药的原料。

9. 各类典型的醛

9.1. 饱和脂肪醛

$C_1 \sim C_4$ 饱和脂肪醛分别在甲醛、乙醛、丙醛、丁醛条目中叙述,在此介绍 $C_5 \sim C_{13}$ 饱和脂肪醛。

$C_5 \sim C_{13}$ 饱和脂肪醛是用途广泛的有机化工原料和中间体。这些高级醛加氢成醇,大量用作溶剂和生产增塑剂,也可用于生产羧酸、胺、氨基酸等重要产品,同时用于合成农用化学品、医药、消毒剂、染料等。在香料工业中,可用作香料或进一步合成香料,如 α -戊基肉桂醛等。

9.1.1. 物理性质^[1~4]

醛的一些物理性质见表4。饱和脂肪醛的物理状态规律与烃类相似。甲醛在室温下是气体,乙醛是低沸点

表4 饱和脂肪醛的物理性质

中文名称	英文名称	CAS 登记号	结构式	分子量	熔点, °C	沸点, °C	密度 (20°C) g/cm ³	折射率 n_D^{20}	表面张力 (20°C) mN/m	粘度 (20°C) mPa·s	在水中溶解 度(20°C) %(重量)
甲醛	formaldehyde	[50-00-0]	HCHO	30.03	-92	-21	0.816				95
乙醛	acetaldehyde	[75-07-0]	CH ₃ CHO	44.05	-123	20	0.778 ^(a)	1.331		0.2	∞
丙醛	propionaldehyde	[123-38-6]	CH ₃ CH ₂ CHO	58.08	-81	48	0.797	1.362	21.8	0.4	35
丁醛	butyl aldehyde	[123-72-8]	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	72.11	-97	75	0.803	1.380	24.6	0.45	7.6
2-甲基丙醛 (异丁醛)	2-methylpropanal (isobutyraldehyde)	[78-84-2]	CH ₃ CH(CH ₃)CHO	72.11	-66	64	0.789	1.373	23.2	0.45	6.7
戊醛	pentanaldehyde	[110-62-3]	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	86.13	-91	103	0.808	1.394	27.4	0.54	1.4
2-甲基丁醛	2-methylbutanal	[96-17-3]	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CHO	86.13	<-60	92	0.804	1.390		0.55	1.7
3-甲基丁醛	3-methylbutanal	[590 86-3]	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CHO	86.13	<-70	92.5	0.796	1.388	23.2	0.58	1.4
2,2-二甲基丙醛 pivaldehyde	2,2-dimethylpropanal, pivaldehyde	[630-19-3]	(CH ₃) ₃ CCHO	86.13	6	74	0.783	1.379		0.67	1.1
己醛	hexanal, capraldehyde	[66-25-1]	CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	100.16	-56	128	0.814	1.404			0.6
2-甲基戊醛	2-methylpentanal	[123-15-9]	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH(CH ₃)CHO	100.16	-100	118		0.807	1.400	0.56	0.4
3-甲基戊醛	3-methylpentanal	[15877-57-3]	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CHO	100.16		38~40 (4.3kPa)	0.826	1.407			
4-甲基戊醛	4-methylpentanal	[1119-16-0]	CH ₃ CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ CHO	100.16							
2-乙基丁醛	2-ethylbutanal	[97-96-1]	CH ₃ CH ₂ CH(C ₂ H ₅)CHO	100.16	-89	117	0.813	1.402	25.5		0.5
2,3-二甲基丁醛	2,3-dimethylbutanal	[2109-98-0]	CH ₃ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CHO	100.16		69~72 (21.3kPa)	0.813	1.403			0.6
3,3-二甲基丁醛	3,3-dimethylbutanal	[2987-16-8]	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CHO	100.16							
庚醛	heptaldehyde	[111-71-7]	CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	114.18	-42	153	0.817	1.411			
2-甲基己醛	2-methylhexanal	[925-54-2]	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH(CH ₃)CHO	114.18		141 (96.7kPa)	1.4088~ 1.4100 (25°C)				

续表

中文名称	英文名称	CAS 登录号	结构式	分子量	熔点, °C	沸点, °C	密度 (20°C) g/cm ³	折射率 <i>n</i> _D ²⁰	表面张力 (20°C) mN/m	粘度 (20°C) mPa·s	在水中溶解 度(20°C) %(重量)
2,2-甲基戊醛	2,2-dimethylpentanal	[14250-88-5]	CH ₃ (CH ₂) ₂ C(CH ₃) ₂ CHO	114.18		126~127	0.807	1.406			
2,3-二甲基戊醛	2,3-dimethylpentanal	[32749-94-3]	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)CHO	114.18		141	0.845				0.4
辛醛	octanal, caprylaldehyde	[124-13-0]	CH ₃ (CH ₂) ₆ CHO	128.22	-23	175	0.821	1.419			
2-甲基庚醛	2-methylheptanal	[16630-91-4]	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH(CH ₃)CHO	128.22		51 (1.5kPa)	0.816 (22°C)	1.414 (22°C)			
2-乙基己醛	2 ethylhexanal	[123-05-7]	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH(C ₂ H ₅)CHO	128.22	<-60	163	0.820	1.416		1.0	<0.02
2-丙基戊醛	2-propylpentanal	[18295-59-5]	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(C ₃ H ₇)CHO	128.22							
2-乙基 3-甲基戊醛	2-ethyl 3-methylpentanal	[42347-74-0]	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH(C ₂ H ₅)CHO	128.22			0.807	1.405			
壬醛	nonanal, pelargonaldehyde	[124-19-6]	CH ₃ (CH ₂) ₇ CHO	142.24		191	0.825	1.427			
3,5,5-三甲基己醛	3,3,5-trimethylhexanal	[5435-64-3]	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CHO	142.24	<-60	173	0.820	1.421	25.5	1.4	<0.01
癸醛	decanal	[112-31-2]	CH ₃ (CH ₂) ₉ CHO	156.27	-3	217	0.826	1.428		1.8	
十一醛	undecanal	[112-44-7]	CH ₃ (CH ₂) ₉ CHO	170.29		120~122 (2.7kPa)		1.433			
2-甲基癸醛	2-methyldecanal	[19009-56-4]	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH(CH ₃)CHO	170.29	<-60	229	0.830	1.430	31.9	2.5	<0.1
十二醛	dodecanal, lauric aldehyde	[112-54-9]	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CHO	184.33	12	254	0.828	1.435		2.8	
2-甲基十一醛	2-methylundecanal	[110-41-8]	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH(CH ₃)CHO	184.33	-25	246	0.827	1.433	32.4		<0.1
十三醛	tridecanal	[10486-19-8]	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CHO	198.34	14	126 (3.1kPa)					
十六醛	hexadecanal	[629-80-1]	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CHO	240.41	34	200~202 (3.9kPa)					
十八醛	octadecanal	[638-66-4]	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CHO	268.44	63.5	212~213 (2.9kPa)					

液体, $C_5 \sim C_{12}$ 醛是液体, C_{13} 以上的醛是固体。含支链的脂肪醛的沸点及熔点要比直链的低。由于羰基的极性, 存在内分子力的影响, 醛的沸点比相应的烃的沸点高。但醛的沸点比醇低, 这是因为醛分子中的羰基氧原子所形成氢键的能力比相应醇中的羟基氢原子所形成氢键的能力低。具有中等碳数的相应的醛和醇的沸点相差为 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 。

醛的粘度、密度和 20°C 时的折射率随分子量的增加而增加。低级醛是易流动的液体。从辛醛到十一醛都是油状液体。

甲醛和乙醛在水中完全互溶。随着分子量的增加, 醛在水中的溶解度迅速下降。例如, 己醛在 20°C 的水中溶解度只有 0.6% (重量)。脂肪醛易溶于醇、醚和其他一般有机溶剂。

低级醛有刺激性气味, 而 $C_8 \sim C_{13}$ 高级醛具有芳香气味, 随着分子量增加, 气味变弱。

大多数饱和脂肪醛具有自氧化、三聚或多聚的特性, 因此, 一般采用惰性气体保护或加入少量的稳定剂。

由相应的醇脱氢制醛, 利用醛和醇之间的沸点差, 通过精馏进行分离和提纯。除了低沸点、短碳链的醛之外, 大部分醛采用减压精馏。

一些醛与水生成共沸物, 共沸组成见表 5。

表 5 饱和脂肪醛与水的共沸性质

醛	共沸温度, $^\circ\text{C}$	共沸物中水含量 % (重量)
丙醛	47.5	2.0
丁醛	68.0	9.7
2-甲基丙醛	60.1	9.6
戊醛	83.0	19.0
3-甲基丁醛	77.0	12.0
己醛	91.0	31.3
2-乙基丁醛	87.5	23.7
2-甲基戊醛	88.5	23.0
2-乙基己醛	96.4	51.6

一些饱和脂肪醛的某些特有物理性质如下。

C_5 醛是无色、易燃液体, 具有强烈的特有气味, 能发生脂肪醛的典型反应。易溶于一般有机溶剂。与水形成共沸物。

C_5 醛是无色、易流动的液体。在柠檬油和桔子油中含有己醛。

C_7 醛是无色、易流动的液体。各种异构体都能与水形成共沸物。在姜油中含有庚醛。

C_8 醛与水能形成共沸物。与一般有机溶剂混溶。辛醛存在于各种柑桔、柠檬油中。

C_9 醛中的壬醛存在于某些香精油中, 如肉桂油、柠檬油、玫瑰油等。

癸醛是无色液体, 不溶于水, 具有类似于桔皮的的气味。

十一醛和 2-甲基癸醛有一定的应用价值。纯品是无色液体。十一醛存在于柠檬油中, 具有植物的气味。十一醛与水形成共沸物, 能溶于一般有机溶剂。

十二醛和 2-甲基十一醛是无色液体, 不溶于水, 溶于大多数有机溶剂。它们是香料工业中重要的调味剂。十二醛存在于某些香精油中。

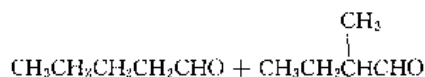
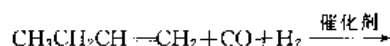
9.1.2. 化学性质

饱和脂肪醛的化学性质同醛的化学性质。

9.1.3. 生产方法

$C_5 \sim C_{13}$ 饱和脂肪醛主要采用烯烃氢甲酰化、醇醛缩合、醇氧化脱氢等方法生产。

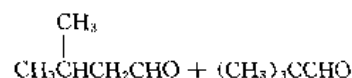
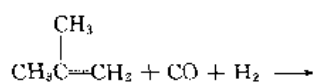
戊醛和 2-甲基丁醛以丁烯 (1-丁烯和 2-丁烯) 氢甲酰化方法制得^[18~20]。两种产物的比例与反应条件有关。



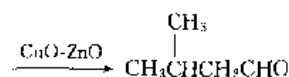
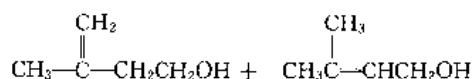
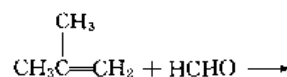
由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CHO})\text{CO}_2\text{Me}$ 在甲醇溶液中, 用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂在 200°C 反应生成 65% 的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ^[21]。

2-甲基丁醛也可以由丁醛和甲醛在仲胺存在下进行醇醛缩合, 再经加氢制得^[22]。

3-甲基丁醛由异丁烯氢甲酰化方法制得, 同时得到约 5% 的 2,2-二甲基丙醛^[23]。



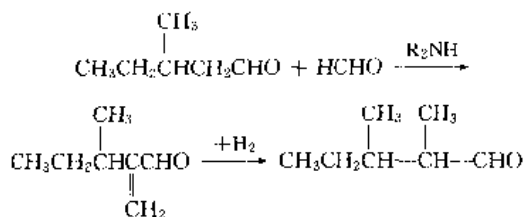
生产 3-甲基丁醛的另一种方法是由异丁烯与甲醛反应得 3-甲基-3-丁烯-1-醇或与其与 3-甲基-2-丁烯-1-醇的混合物, 再进行异构化制得。异构化催化剂是 CuO-ZnO , 反应温度为 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 。



2,2-二甲基丙醛也可以由1,1,2-三甲基环氧乙烷在80~170℃,在ZnCl₂-沸石催化剂存在下进行异构化得到^[24]。也可以由特戊酸选择加氢制得^[25]。

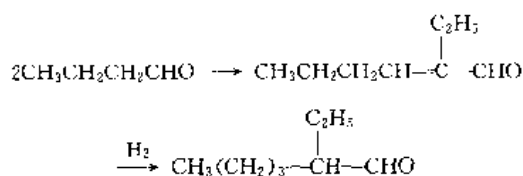
己醛、2-甲基戊醛、2-乙基丁醛和3-甲基戊醛几乎都是由戊烯氢甲酰化或醇醛缩合法制得。己醛和3-甲基戊醛分别由1-戊烯和2-甲基-1-丁烯氢甲酰化方法制得^[26,27]。2-甲基戊醛由丙醛经醇醛缩合再经加氢得到。2-乙基丁醛由丁醛与乙醛经醇醛缩合再经加氢制得。以超细铈颗粒为主催化剂,分散在丙烯酸树脂上,对反-2-己烯醛进行选择加氢可以得到己醛^[28]。

庚醛可以从蓖麻醇酸酯裂解得到,同时副产十一烷酸^[29]。在改性的钉络合物存在下,例如,[(Rh₂(norbornadiene)₂(Et₂PCH₂CH₂PPhCH₂PPhCH₂CH₂PEt₃)](BF₄)₃,1-己烯在80℃进行氢甲酰化得到1-庚醛^[30~32]。2-甲基己醛由己醛与甲醛经醇醛缩合然后加氢得到^[31]。2,3-二甲基戊醛由3-甲基-2-戊烯氢甲酰化得到,也可以由3-甲基戊醛与甲醛在胺催化剂作用下进行醇醛缩合然后加氢制得^[27,33]。



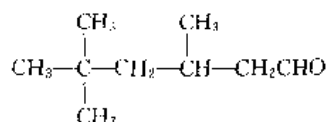
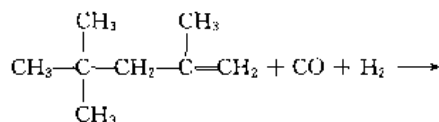
辛醛由1-庚烯氢甲酰化制得^[34],也可以由辛醇脱氢制得^[35]。1,2-环氧辛烷在菱钾沸石上进行液相重排反应,可以得到辛醛^[36]。由丙烯和丁烯共二聚得到的混合庚烯(异构体混合物),再经过氢甲酰化得到异辛醛,异辛醛是几种辛醛异构体的混合物。

在碱性催化剂作用下,丁醛经醇醛缩合得到2-乙基-2-己烯醛,进一步加氢转化为2-乙基己醛。



2-丙基戊醛可以从3-庚烯氢甲酰化或从戊醛经多步合成得到^[37,38]。

壬醛由壬醇脱氢或由1-辛烯氢甲酰化制得^[39,40],也可以通过甲酸和壬酸在二氧化钛催化剂作用下发生反应得到。工业上生产异壬醛是由工业二异丁烯氢甲酰化得到的几种异构体的混合物,大约含有95%的,3,5,5-三甲基己醛^[41]。二异丁烯或异丁烯和丁烯二聚得到的C₈烯烃混合物都可以用作原料生产异壬醛混合物。



癸醛是1-壬烯氢甲酰化或1-癸醇在Cu或Yb催化剂上脱氢得到^[42~44],这一过程同时副产2-甲基壬醛。2-甲基壬醛也可以由壬醛和甲醛醇醛缩合然后加氢得到。由丙烯三聚等过程得到的工业C₃烯烃进行氢甲酰化能得到混合的C₁₀醛异构体混合物。

由癸烯氢甲酰化或由十一醇催化脱氢得到十一醛^[43,45]。十一碳烯酸的酰氯经还原和部分加氢也能得到十一醛。十一碳烯酸由蓖麻油酸解得到。癸烯氢甲酰化能同时得到2-甲基癸醛和十一醛。2-甲基癸醛也可以由癸醛和甲醛进行醇醛缩合然后部分加氢得到^[22,46]也可以由氯乙酸烷基酯与2-癸酮进行达尔藏(Darzens)反应生成缩水甘油酸酯,然后经皂化和酸化得到^[47]。

十二醛由十二醇选择氧化或由相应的酰氯用硼氢化钠还原得到^[48]。2-甲基十一醛由十一烯氢甲酰化得到^[45]。由癸烯氢甲酰化得到的十一醛和2-甲基癸醛的混合物与甲醛再进行醇醛缩合并进一步加氢和精馏可以得到2-甲基十一醛^[49]。2-甲基癸醛也可以由2-十一酮通过达尔藏反应得到^[47]。

由丁烯或丙烯齐聚得到的C₁₂烯烃经氢甲酰化得到十三醛的异构体混合物。

9.1.4. 用途

饱和脂肪醛是用途最广的醛类,主要用于生产醇、酸、胺等有机化工原料及其中间体。

C₅醛类很容易加氢成戊醇,戊醇主要用作溶剂,并用于生产增塑剂、酯类和黄原酸酯。由戊醇制得的二戊基二硫代磷酸锌是润滑油的添加剂。C₅醛氧化制C₅酸、氢氯化制戊胺。由2-甲基丁醛得到2-甲基丁醇。在脱氢催化剂作用下,2-甲基丁醛在300~350℃被转化为异戊烯^[50]。3-甲基丁醛是生产2,3-二甲基-2-丁烯的原料,2,3-二甲基-2-丁烯进一步反应制得2,3-二甲基-2,3-丁二醇和甲基叔丁基甲酮^[51,52],甲基叔丁基甲酮是生产多种农药的原料。3-甲基丁醛也是生产医药的原料。

C₅醛很容易加氢或氧化生成相应的醇或羧酸。2-甲基戊醛和3-甲基戊醛用于生产镇静剂等药品。2-甲基戊醛还用于生产农用化学品、香料以及生产聚酯用的交联剂等。

庚醛主要用于制造α-戊基肉桂醛,这是一种通用的香味化学品,主要用作肥皂的香料。庚醛也用作生产庚酸、庚酸酯的原料,庚酸酯用于润滑剂行业。2,3-二甲基戊醛可用于合成某些药物。

辛醛在香料工业中用于合成柠檬油及α-己基肉桂醛。异辛醛也用于香料工业,同时可加氢生产异辛醇用于

生产增塑剂。异辛醛经醇醛缩合、加氢得到异十六醇，用于合成润滑剂和水力流体。

2-乙基己醛用于生产 2-乙基己醇和 2-乙基己醇。2-乙基己醇是生产增塑剂 DOP 的主要原料之一。2-乙基己醛氢氨化得到 2-乙基己胺，它是有机合成的重要中间体。2-乙基己醛与芳香族胺缩合得到的产物用作橡胶硫化剂和抗氧化剂。

由 2-丙基戊醛可以制得 2-丙基戊酸及其相应的衍生物。

壬醛和异壬醛用于香料工业。各种异壬醛可以被加氢转化成异壬醇的混合物，这是生产增塑剂的原料。异壬醛氧化得到异壬酸。异壬醛是一种杀菌剂。

C₁₀醛的各种异构体通过加氢和氧化可以制得异癸醇和异癸酸。C₁₀醛也用作香料。癸醛的主要用途是合成柠檬酮和制造合成柠檬油。另外，C₁₀醛作为中间体用于合成医药、聚合物和农药等。

2-甲基癸醛用于香料工业，并用于合成医药、杀菌剂、植物生长调节剂、消毒剂等。

十三醛用于香料工业。经催化加氢成十三烷醇，十三烷醇是一种很重要的增塑剂醇和表面活性剂醇。由十三醛氧化得到的十三酸、十三酸酯及其他衍生物用于涂料、塑料等行业。

9.2. 不饱和脂肪醛

不饱和脂肪醛在工业上有一定的使用价值，其中比较重要的有丙烯醛、顺-2-丁烯醛（分别见丙烯醛及其衍生物、丁烯醛）、2-乙基己醛、10-十一烯醛等。

9.2.1. 物理性质^[1-4]

C₃~C₁₀的 α,β-不饱和脂肪醛是液体，在工业上具有一定的应用价值。不饱和脂肪醛的沸点比相应的饱和脂肪醛高。它们的粘度、密度、折射率与饱和脂肪醛类似，也随着分子量的增加而升高。这些化合物在水中有较小的溶解度，随着分子量的增加，溶解度减小。不饱和脂肪醛在一般有机溶剂中有较高的溶解度。低级不饱和醛有刺激性气味，对粘膜有刺激作用。而高级不饱和脂肪醛刺激性较小，可用于生产香料。

大多数 α,β-不饱和脂肪醛都容易自氧化，并有聚合的趋向，一般都加入少量的稳定剂。

大多数 α,β-不饱和醛都能与水和一些其他有机化合物形成共沸物。一些不饱和脂肪醛与水的共沸性质见表 6。

不饱和脂肪醛的主要物理性质见表 7。

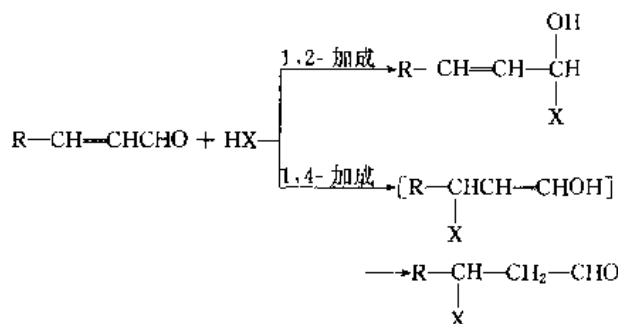
9.2.2. 化学性质

不饱和脂肪醛除了具有醛类能发生的化学反应外，由于碳碳不饱和键的存在，还能进行一些特有的反应。

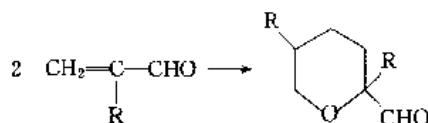
表 6 不饱和脂肪醛与水的共沸性质

醛	共沸温度, °C	共沸物中水的含量 % (重量)
丙烯醛	52.4	2.6
2-甲基丙烯醛	63.6	7.7
反-2-丁烯醛	84	24.8
2-乙基-2-己烯醛	97.6	60.9

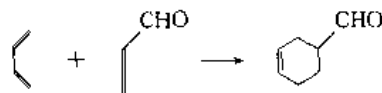
(1) 加成反应 α,β-不饱和脂肪醛存在 C=C 双键和羰基，具有发生共轭作用，可以进行 1,2-加成和 1,4-加成反应。



(2) 迪尔斯-阿德耳 (Diels-Alder) 反应 (双烯合成) 两个分子的 α,β-不饱和脂肪醛可以发生迪尔斯-阿德耳反应生成 2-甲酰基-2,3-二氢吡喃。



α,β-不饱和脂肪醛与双烯发生迪尔斯-阿德耳反应生成不饱和醛。



(3) 聚合反应 α,β-不饱和醛容易聚合，在贮存时应采取措施。

(4) 选择加氢 C=C 双键和 C=O 羰基可以用适当的催化剂进行选择加氢。例如，在贵金属催化剂上 C=C 双键选择加氢生成相应的饱和醛。在改进的 Pt、Ru 或 Os 催化剂上，C=O 羰基加氢生成 α,β-不饱和醇。在镍或铜催化剂上完全加氢得到饱和醇。

9.2.3. 生产方法

α,β-不饱和脂肪醛的主要生产方法有烯烃氧化法和醇醛缩合-脱水法以及不饱和醇脱氢和不饱和酸还原等方法。

烯烃直接氧化是工业上生产不饱和醛的一种主要方法。例如，丙烯醛是在温度 300~480°C，以改进的铈/氧

表 7 不饱和脂肪醛的物理性质

中文名称	英文名称	CAS 登录号	结 构 式	分子量	熔点 ℃	沸点,℃	密度 (20℃) g/cm ³	折射率 n_D^{20}	粘度 (20℃) mPa·s	在水中溶 解度 (20℃) %(重量)
丙烯醛	propenal, acrolein	[107-02-8]	$H_2C=CHCHO$	56.07	-86	53	0.841	1.401		20.6
反-2-丁烯醛	trans-2-butenal	[123-73-9]	$CH_3CH=CHCHO$	70.09	-74	102	0.852	1.437		15.5
2-甲基丙烯醛	2-methylpropenal	[78-85-3]	$CH_2=C(CH_3)CHO$	70.09	-81	68	0.843	1.416	0.5	5.9
2-甲基-2-丁烯醛 (惕各醛)	2-methyl-2-butenal, (tiglic aldehyde)	[497-03-0]	$CH_3CH=C(CH_3)CHO$	84.13	117	117 (73.8kPa)	0.871	1.448		
3-甲基-2-丁烯醛	3-methyl-2-butenal	[107-86-8]	$(CH_3)_2C=CHCHO$	84.13		132~133 (97.3kPa)	0.872			
2-戊烯醛	2-pentenal	[1576-87-0]	$CH_3CH_2CH=CHCHO$	84.13		125	0.848			
2-己烯醛	2-hexenal	[6728-26-3]	$CH_3(CH_2)_2CH=CHCHO$	98.15		146	0.842			
2-异丙基丙烯醛	2-isopropylpropenal (3-methyl-2-methylenebutanal)	[4417-80-5]	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CHO$	98.15						
2-乙基丁烯醛	2-ethylbutenal	[19780-25-7]	$CH_3CH=C(C_2H_5)CHO$	98.15	<-60	135	0.857		0.7	
2-甲基-2-戊烯醛	2-methyl-2-pentenal	[623-36-9]	$CH_3CH_2CH=C(CH_3)CHO$	98.15	<-60	138	0.854		0.8	1.4
2-乙基己烯醛	2-ethyl-2-hexenal	[645-62-5]	$CH_3(CH_2)_2CH=C(C_2H_5)CHO$	126.21	<-70	175	0.852		1.28	
3,7-二甲基-6-辛烯醛 (香茅醛)	3,7-dimethyl-6-octenal (citronellal)	[106-23-9]	$(CH_3)_3C=CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CHO$	154.26		207~208	0.851		1.93	
2,4-己二烯醛	2,4-hexadienal	[80466-34-8]	$CH_3CH=CHCH=CHCHO$	96.14		173~174 (100kPa)	0.9087 (22℃)	1.5372 (22℃)		
(2E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 (牻牛儿醛, 柠檬醛 a)	(2E)-3,7-dimethyl-2,6-octadienal (citral a, geranial)	[141-27-5]	$(CH_3)_2C=CH(CH_2)_2C(CH_3)=CHCHO$	152.24		229	0.889	1.490		

续表

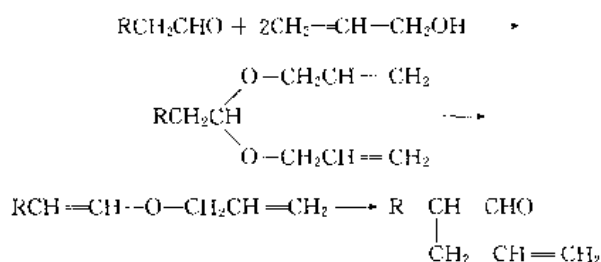
中 文 名 称	英 文 名 称	CAS 登 录 号	结 构 式	分 子 量	熔 点 °C	沸 点, °C	密 度 (20 °C) g/cm ³	折 射 率 (20 °C) n _D ²⁰	粘 度 (20 °C) mPa·s	在 水 中 溶 解 度 (20 °C) % (重 量)
(2Z)-3,7-二甲基 2,6-辛二烯醛 (橙花醛, 柠檬醛 b)	(2Z)-3,7-dimethyl-2,6-octadienal (neral, citral b)	[106-26-3]	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$	152.24		120 (2kPa)	0.887	1.487		
3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 (柠檬醛)	3,7-dimethyl-2,6-octadienal (citral)	[5392-40-5]	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$	152.24						
2,4,6-辛三烯醛	2,4,6-octatrienal	[17609-31-3]	$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CHO}$	122.18		56				
2,4,6,8-癸四烯醛	2,4,6,8-decatetraenal	[40650-87-1]	$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	148.2		107~107.5				
10-十一烯醛	10-undecanal, undecylene aldehyde	[112-45-8]	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CHO}$	168.27		103 (0.4kPa)	0.850 (21 °C)	1.446 (21 °C)		
2,4,6,8,10-十一碳五烯醛	2,4,6,8,10-dodecapentaenal	[53193-45-6]	$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CHO}$	174.23		165				
2,4,6,8,10,12-十四碳六烯醛	2,4,6,8,10,12-tetradecahexaenal	[64512-28-3]	$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_6\text{CHO}$	200.24		192				
丙炔醛	propynal, propargylic aldehyde	[624-67-9]	$\text{HC}\equiv\text{CCHO}$	54.05		55~56				
2-丁炔醛	2-butyral	[1119-19-3]	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCHO}$	68.07		106~107 (17 °C)	0.9265 (17 °C)	1.4467 (17 °C)		
2-庚炔醛	2-heptynal	[1846-67-9]	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CCHO}$	110.15						

化铝为催化剂,由丙烯、空气、水蒸汽的混合物(摩尔比是1:10:2)制得,丙烯转化率达到98%,丙烯醛收率为78~92%。

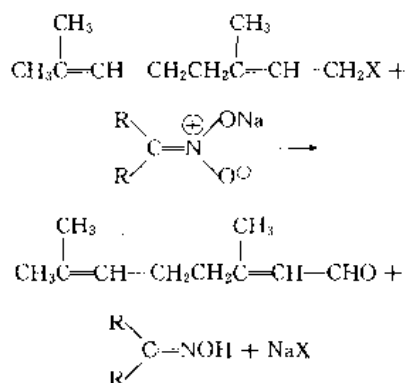
由醛类醇醛缩合的产物进行脱水是制 α,β 不饱和醛的另一种主要方法。

某些具有芳香味的不饱和醛可以从相应的醇在铜、铜-锌或贵金属催化剂作用下脱氢制得,例如,柠檬醛、香茅醛和羟基香茅醛。

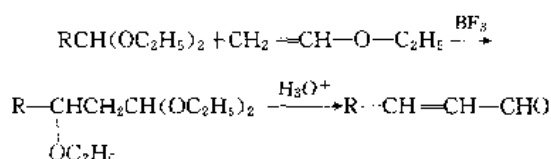
烷基乙烯基醚进行克莱森重排也是工业上生产不饱和醛的一种方法,其反应如下:



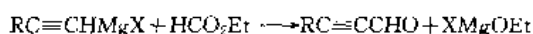
α,β -烯醛也可以从相应的不饱和卤代烃与仲硝基烃的钠盐反应得到。例如,从1-卤代-3,7-二甲基-2,6-辛二烯可以以80%的收率得到柠檬醛。



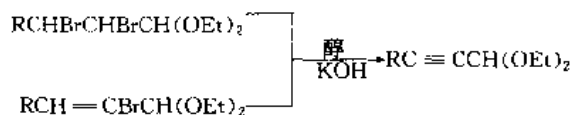
在三氟化硼存在下,缩醛与乙烯基醚反应得到相应的烷氧基缩醛,在酸性条件下可以进一步转化为 α,β -不饱和醛。



α,β -炔醛一般由炔烃的金属衍生物与甲酸酯反应制得。



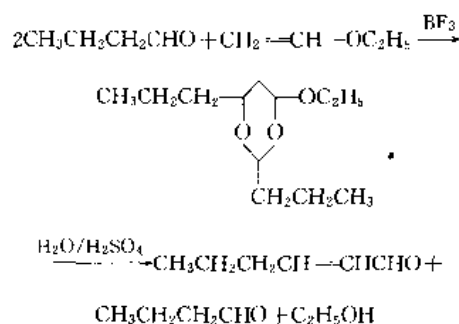
也可以由缩醛水解得到炔醛,如采用类似于甲醛酯的卤代衍生物脱卤化氢得到炔基取代甲酸酯。



下面分别介绍比较重要的不饱和醛的生产方法。

2-甲基-2-丁烯醛有几种生产方法,例如,由乙醛和丙醛在氢氧化钠作用下进行醇醛缩合然后脱水^[53];3,4-环氧-3-甲基丁烯与乙酰丙酮钼和三苯基膦反应;2-乙基丙烯醛异构化等都可以得到2-甲基-2-丁烯醛。也可以由异戊二烯、乙酸和氧经两步反应得到,该过程首先生成2-甲基-1,4-二乙酰氧基-2-丁烯,然后用阳离子交换树脂催化水解得到^[54]。

顺-2-己烯醛是由丁烯与乙烷基醚在三氟化硼存在下反应,然后进一步用稀硫酸处理得到^[55,56]。



2-甲基-2-戊烯醛由丙醛经醇醛缩合、脱水得到。2-乙基-2-丁烯醛由丁醛和乙醛经醇醛缩合得到。2-异丙基丙烯醛由3-甲基丁醛与甲醛经醇醛缩合得到。

2-乙基-2-己烯醛由丁醛经醇醛缩合和脱水得到,使用的催化剂为氢氧化钠或碱性离子交换树脂,在80~130℃和1MPa条件下进行反应,得到的有机相直接进一步加氢用以制备饱和醛或醇,如在钯催化剂上加氢得到2-乙基己醛,在镍或铜催化剂上加氢得到2-乙基己醇。

2,4-己二烯醛由乙醛自缩合或乙醛与2-丁烯醛缩合制得。

2,4,6-辛三烯醛由2-丁烯醛自缩合得到。

2,4,6,8-癸四烯醛由2-丁烯醛与2,4-己二烯醛缩合或乙醛与2,4,6-辛三烯醛缩合制得。

十一烯醛可以由10-十一碳烯酸用氧化铬催化剂(比表面为15.5m²/g,含有0.05%Ca)在370℃进行加氢反应,得到十一烯醛的选择性为97.2%,10-十一碳烯酸的转化率为86.6%^[57]。

丙炔醛由2,3-二溴-1,1-二乙氧基丙烷用醇或氢氧化钾处理得到。也可以由丙炔醇氧化制得。

2-丁炔醇由二甲基缩醛酸解得到,二甲基缩醛由2,3-二溴-1,1-二甲氧基丁烷脱溴化氢得到。

2-庚炔醇由相应炔烃的格利雅试剂得到。

9.2.4. 用途

2-甲基-2-丁烯醛主要用于香料工业,也是生产萜烯和顺式脂肪的原料。顺式脂肪在食品工业中用作甜味剂。

顺-2-己烯醛在香料工业中被用作香水的组分。2-甲

基-2-戊烯醛用于制取 2-甲基戊醛。2-异丙基丙烯醛是生产 2,3-二甲基-2-丁烯和薄荷醇的原料。

2-乙基-2-己烯醛用于生产 2-乙基-1-己醇,后者是重要的增塑剂用醇。2-乙基己烯醛与多种芳香族胺缩合能得到橡胶工业用的优良的硫化剂和抗氧化剂。由 2-乙基-2-己烯醛选择加氢能得到 2-乙基己醛,可用于生产相应的羧酸和胺,在医药工业中用作原料。

柠檬醛大量用于香料工业,此外也是生产维生素 A 和 β -紫罗酮的中间体。它的缩醛也用于生产香料。

香茅醛主要用于生产异胡薄荷醇 (isopulegols)、香茅醇和羟基香茅醛,这些化合物在香料工业中也有重要的应用。香茅醛少量用于生产香皂和洗涤剂行业。

10-十一烯醛在香料工业中是一种重要的调节剂。

9.3. 羟基醛

羟基苯甲醛见羟基苯甲醛。

羟基醛中的 β -羟基醛在工业上是重要的中间体,用于生产 1,3-二醇、 α,β -不饱和醛等有关的衍生物。

由丙醛和丁醛生成的 2,2-双羟甲基化合物和由乙醛生成的三羟甲基化合物分别是生产三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇的中间体。

9.3.1. 物理性质

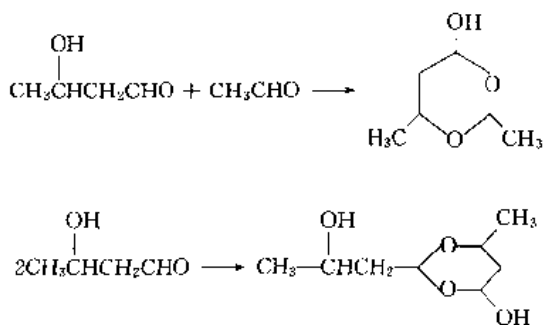
羟基醛中, β -羟基醛是最常见的,一般从低级醛的醇醛缩合得到。羟基醛由于氢键的作用,其沸点比相应的饱和脂肪醛和芳香醛高。低级的羟基醛容易与水 and 一般有机溶剂混溶。一些羟基醛的物理性质见表 8。

9.3.2. 化学性质

羟基醛除了具有饱和脂肪醛的一般化学性质外,由于羟基的存在,还具有有一些特殊的化学性质。

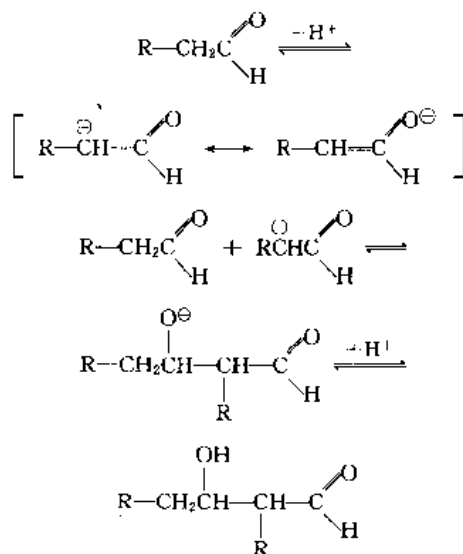
羟基醛脱水生成 α,β -不饱和醛在工业上有重要意义。 β -羟基醛催化加氢生成 1,3-二醇,例如,由 β -羟基丙醛制 1,3-丙二醇。

β -羟基醛一般是不稳定的,容易与其他醛或与另一分子的 β -羟基醛反应生成氧代环己烷或二聚生成二聚(3-羟基丁醛)类化合物。

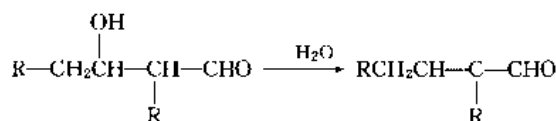


9.3.3. 生产方法

醇醛缩合是生产羟基醛的主要方法之一。醇醛缩合一般采用碱催化剂,反应机理如下:



醇醛缩合反应是可逆反应。只有至少含有一个 α -氢原子的醛才有可能进行这一反应。这一反应也可以通过酸催化进行。一般说来,至少含有一个氢原子的醛缩合得到的醇醛缩合物只有在低温下才能被分离出来,因为它们很容易脱水生成 α,β -不饱和醛。



如果是两种都具有 α -氢原子的不同的醛进行醇醛缩合反应,能生成四种不同的醇醛缩合物。

如果在两种醛中,只有一种醛含有 α -氢原子,这两种醛进行缩合具有重要的工业意义。例如,甲醛与其他含有 α -氢原子的饱和脂肪醛缩合制得羟甲基醛。


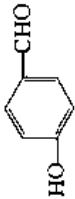
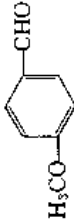
醇醛缩合反应是一放热反应。一般以液相进行。所用的催化剂为氢氧化钠,也可以用碱金属的碳酸盐、含锌或镁的分子筛与相转移催化剂相结合的碱金属氢氧化物、三乙胺、碱性离子交换树脂等。

醇醛缩合的典型的副产物有二聚的醇醛缩合物、氧代环己烷、 α,β -不饱和醛和环状缩醛。

由 α,β -不饱和醛与水加成也是生产 β -羟基醛的一种方法。在工业上采用这种路线生产 1,3-丙二醇。

在工业中,3-羟基丙醛由丙烯醛与水加成进行生产。在弱酸或阳离子交换树脂作用下,约 20% 浓度的丙烯醛水溶液进行水合反应,得到 3-羟基丙醛。例如,负载在 TiO_2 上的磷酸为催化剂,在 50~70℃ 的条件,丙烯醛与水进行水合反应,丙烯醛转化率为 50%,3-羟基丙醛的选择性为 81%^[58,59]。由环氧乙烷经氢甲酰化反应是生产 3-羟基丙醛的另一种方法。使用羰基钴和有机膦络合催

表 8 羟基醛的物理性质

中 文 名 称	英 文 名 称	CAS 登录号	结 构 式	分子重	熔点℃	沸点℃ (kPa) ^①	密度 (20℃) g/cm ³	折射率 n_D^{20}
2-羟基乙醛	2-hydroxyacetaldehyde	[141-46-8]	HOCH ₂ CHO	60.05	97		1.366(100℃)	1.477(19℃)
3-羟基丙醛	3-hydroxypropanal	[2134-29-4]	HOCH ₂ CH ₂ CHO	74.05		38(0.03)		
3-羟基丁醛	3-hydroxybutanal	[107-89-1]	CH ₃ CH(OH)CH ₂ CHO	88.10		77(3.0)	1.105	1.4238
2,2-二甲基-3-羟基丙醛	2,2-dimethyl-3-hydroxypropanal	[597-31-9]		102.14	~70	~141		
2-乙基-3-羟基己醛	2-ethyl-3-hydroxyhexanal	[496-03-7]		144.22		98~101(1.3)	0.9397	1.4426
3,7-二甲基-7-羟基辛醛	3,7-dimethyl-7-hydroxyoctanal	[107-75-5]	(CH ₃) ₂ C(OH)(CH ₂) ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CHO	172.27		85~87(0.13)	0.922	1.4488
2-羟基苯甲醛	2-hydroxybenzaldehyde	[90-02-8]		122.1	2	197	1.167	
4-羟基苯甲醛	4-hydroxybenzaldehyde	[123-08-0]		122.1	116			
4-甲氧基苯甲醛	4-methoxybenzaldehyde	[123-11-5]		136.15	0	248		1.5731

① 沸点后不标压力的为在标准状态下的沸点。

化剂, 在 105℃, 9.0~10.5MPa 的条件下, 环氧乙烷与 CO 和 H₂ 在高压釜中反应生成 3-羟基丙醛, 环氧乙烷的转化率为 42.9%^[50], 3-羟基丙醛主要用于进一步加氢制造 1,3-丙二醇。

3-羟基丁醛由乙醛经醇醛缩合得到, 催化剂一般是氢氧化钠或氢氧化钾, 反应时间为几小时。为了减少副反应, 当乙醛转化率达到 60% 时, 加入磷酸或乙酸中止反应。反应后, 分离出乙醛。

2,3-二氢-1,4-吡喃水解生成 5-羟基戊醛。但得到的是 5-羟基戊醛与它的半缩醛的平衡产物。若用 2-苯基-2,3-二氢吡喃通过用稀硫酸分解则能得到 2-苯基-5-羟基戊醛。

2,2-二甲基-3-羟基丙醛由异丁醛与甲醛缩合制得。异丁醛与 30~42% 浓度的甲醛在三乙胺或氢氧化钠的作用下, 在 50℃ 左右进行醇醛缩合反应, 得到 2,2-二甲基-3-羟基丙醛。也可以使用碱金属的碳酸盐、碱性离子交换树脂、醇化的碱金属氢氧化物等作为催化剂^[51,52]。目前, 工业上大规模生产均采用三乙胺为醇醛缩合催化剂, 得到的 2,2-二甲基-3-羟基丙醛进一步加氢制造新戊二醇^[53]。由于甲醛和异丁醛这两种原料价廉易得, 其他生产 2,2-二甲基-3-羟基丙醛的路线难于与该方法竞争。

2-乙基-3-羟基己醛主要是由丁醛缩合制得。一般用氢氧化钠水溶液和相转移催化剂, 反应温度为 30℃, 当达到一定转化率时加入乙酸中止反应^[54]。也可以使用有机胺、含镁或锌的分子筛等作为催化剂。

9.3.4. 用途

3-羟基丙醛主要用于生产 1,3-丙二醇。

3-羟基丁醛主要用于生产顺-2-丁烯醛。在蒸馏时加入乙酸就能脱水得到 2-丁烯醛。3-羟基丁醛加氢能制得 1,3-丁二醇。从 3-羟基丁醛还可以制得丁醛、丁醇、1,3-丁二烯等二级产物, 但现在都采用其他路线, 而不再从 3-羟基丁醛生产。

2,2-二甲基-3-羟基丙醛最主要的用途是生产新戊二醇, 2,2-二甲基-3-羟基丙醛通过与甲醛进行康尼查罗反应或直接催化加氢转化为新戊二醇, 目前工业大规模生产基本上都采用加氢法生产。2,2-二甲基-3-羟基丙醛也作为原料进一步生产羟基戊酸新戊二醇酯、羟戊酸和 α -羟基- β , β -二甲基- γ -丁内酯, 后者是生产医药和维生素的中间体。

2-乙基-3-羟基己醛用于制造 2-乙基己醇、2-乙基己醛、2-乙基己酸、2-乙基己烯醛和 2-乙基-1,3-己二醇等产品。

3,7-二甲基-7-羟基辛醛用作香料工业。

9.4. 芳香醛

芳香醛的分子结构通式为 Ar-(CH₂)_x-CHO (x≥1),

Ar 代表芳基, 一般是苯基 C₆H₅-。

虽然在自然界中存在一些芳香醛, 但基本上所有的芳香醛都是由合成法制得。

芳香醛容易自氧化和聚合, 在贮存时应隔绝空气, 并加入适当的稳定剂。

9.4.1. 物理性质

在工业中常用的芳香醛是无色或淡黄色的液体。在常压或真空下蒸馏一般不会分解。在常压下, 芳香醛的沸点都高于 190℃, 密度为 0.95~1.05g/cm³。除了苯乙醛能微溶于水之外。其他更高碳数的芳香醛基本上不溶于水。芳香醛能溶于醇、醚和其他有机溶剂。芳香醛的一般物理性质见表 9。

苯乙醛是无色液体。

4-甲基苯乙醛是无色液体, 存在于玉米油中。

3-苯基丙醛是无色液体, 具有肉桂香的气味。

2-(4-异丁基苯基)丙醛是一种无色的易流动液体, 具有令人愉快的气味。

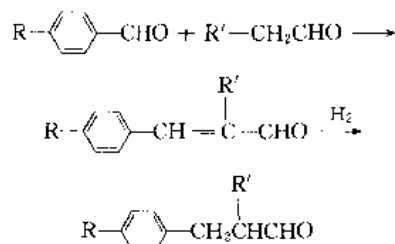
9.4.2. 化学性质

芳香醛具有一般饱和脂肪醛的化学性质。同时也能发生芳环上的化学反应。

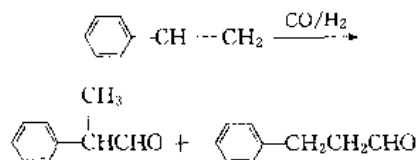
9.4.3. 生产方法

在自然界中存在许多芳香醛, 但含量较低, 从天然物质中提取芳香醛在工业上基本没有什么意义, 只有极少数几种芳香醛可以采用这种方法生产。在工业上, 一般通过合成法制造芳香醛。其主要的合成方法有以下几种。

(1) 醇醛缩合 通过醇醛缩合, 然后加氢可以得到芳香醛 (见 9.3.)。



(2) 氢甲酰化 带有芳环的 α -烯烃进行氢甲酰化反应能得到芳香醛 (见 9.3.)。



(3) 苯代环氧乙烷的异构化

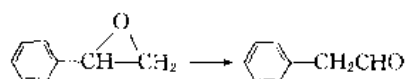
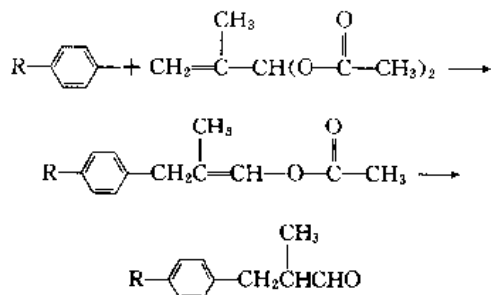


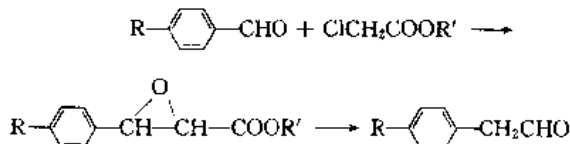
表 9 芳香醛的物理性质

中文名称	英文名称	CAS 登录号	结构式	分子量	熔点 °C	沸点 °C	密度 (20°C) g/cm ³	折射率 <i>n</i> _D ²⁰
2-苯基乙醛 (苯乙醛)	phenylacetaldehyde	[122-78-1]	<chem>C6H5CH2CHO</chem>	120.16		195	1.027	1.526
4-甲基苯乙醛	4-methylphenylacetaldehyde	[104-09-6]	<chem>CH3C6H4CH2CHO</chem>	134.18		221~222	1.005	1.526
3-苯基丙醛	3-phenylpropionaldehyde	[104-53-0]	<chem>C6H5CH2CH2CHO</chem>	134.18		223 (74.5kPa)	1.019	1.527
2-苯基丙醛	2-phenylpropionaldehyde	[93-53-8]	<chem>C6H5CH(CH3)CHO</chem>	134.18		202~205	1.009	1.518
2-(4-异丁基苯基)丙醛	2-(4-isobutylphenyl)propionaldehyde	[51407-46-6]	<chem>(CH3)2CHCH2C6H4CH(CH3)CHO</chem>	190.29				
3-(4-异丙基苯基)-2-甲基丙醛	3-(4-isobutylphenyl)-2-methylpropanal	[103-95-7]	<chem>(CH3)2CHCH2C6H4CH2CH(CH3)CHO</chem>	190.29		108~108.5 (0.3kPa)	0.950	1.507
3-(4-特丁基苯基)-2-甲基丙醛	3-(4-tert-butylphenyl)-methylpropionaldehyde	[80-54-6]	<chem>(CH3)3C-C6H4-CH2CH(CH3)CHO</chem>	204.31		126~127 (0.8kPa)	0.939	1.505
3-苯基丙烯醛 (肉桂醛)	3-phenyl-2-propenal (cinnamaldehyde)	[104-55-2]	<chem>C6H5CH=CHCHO</chem>	132.17	-8	253	1.050	1.620
α -戊基肉桂醛	α -pentylcinnamaldehyde	[122-40-7]	<chem>C6H5CH=C(C6H11)CHO</chem>	202.3		174~175 (2.0kPa)	0.971	1.538
α -己基肉桂醛	α -hexylcinnamaldehyde	[101-86-0]	<chem>C6H5CH=C(C6H13)CHO</chem>	216.32		174~176 (2.0kPa)	0.950	1.527 (25°)
α -甲基肉桂醛	α -methylcinnamaldehyde	[101-39-3]	<chem>C6H5CH=C(CH3)CHO</chem>	146.19		150 (10.0kPa)	1.041	1.606 (17°C)
苯甲醛	benzaldehyde	[100-52-7]	<chem>C6H5CHO</chem>		-26	179	1.046	1.5455
2-甲基苯甲醛	2-methylbenzaldehyde	[529-20-4]	<chem>CH3C6H4CHO</chem>	120.16		202		
3-甲基苯甲醛	3-methylbenzaldehyde	[520-23-5]	<chem>CH3C6H4CHO</chem>	120.16		199		
4-甲基苯甲醛	4-methylbenzaldehyde	[104-87-0]	<chem>CH3C6H4CHO</chem>	120.16		205		

(4) 弗里德尔-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 反应



(5) 达尔藏合成



几种典型的芳香醛的生产方法如下。

(1) 苯乙醛的工业生产方法是以苯乙烯为原料,经氧化成氧化苯乙烯,再加氢为苯乙醇,苯乙醇再脱氢成苯乙醛。由于该工艺生产步骤多,设备复杂,收率低,目前已开发出一些新的工艺。由氧化苯乙烯重排直接得到苯乙醛是一种研究较多的方法。以阳离子交换树脂^[65]、钨酸、氧化铬-氧化铈^[66]、酸处理的活性炭为催化剂可以进行这一重排反应。用硅铝酸盐 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 5) 为催化剂,在 65~80℃ 下使氧化苯乙烯重排,得到 98% 收率的苯乙醛^[67]。在钨盐和氯化铜存在下,在乙二醇醚水溶液中,由苯乙烯直接氧化也可以制得苯乙醛^[68]。2-苯基乙醇在金或银催化剂作用下催化脱氢也能得到苯乙醛。在羰基钴和碳酸钠作用下,苄基卤在乙腈中通过氢甲酰化反应也能得到苯乙醛。

(2) 4-甲基苯乙醛的生产方法与苯乙醛类似。

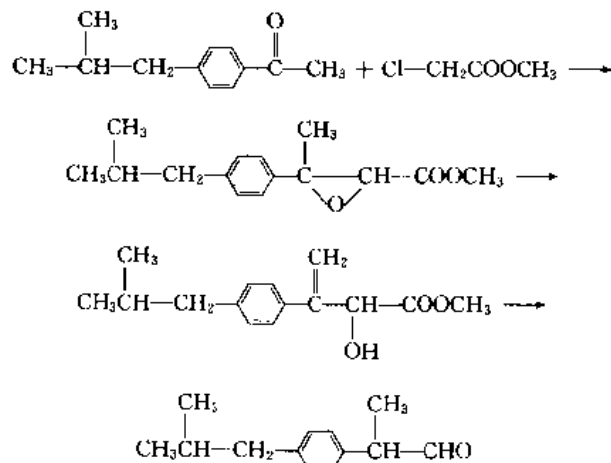
(3) 在钨催化剂和相转移催化剂存在下,丁子香酚的乙酸乙酯溶液在室温下反应得到 74% 的 3,4-二甲氧基苯乙醛^[69]。

(4) 2-苯基丙醛主要由苯乙烯氢甲酰化制得^[70]。 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 可以做为这一反应的催化剂^[71]。用铈-膦络合物催化剂,苯乙烯和苯的混合物进行氢甲酰化反应生成 2-苯基丙醛,苯乙烯转化率为 96%,2-苯基丙醛的选择性为 99%^[72]。铈络合物对苯乙烯氢甲酰化是一种有效的催化剂,一般同时生成 2-苯基丙醛和 3-苯基丙醛^[73]。由 2-甲基苯乙烯在 Cu、Bi-Mo-P-SiO 或 Pd 盐催化剂上氧化、 α -甲基氧化苯乙烯重排、2-苯基丙醇在银催化剂上在 60℃ 脱氢^[74]也都可以得到 2-苯基丙醛。

(5) 3-苯基丙醛主要由肉桂醛部分加氢制得^[75]。在超细铈催化剂作用下,肉桂醛在温度 21℃ 和压力 5MPa 条件下进行加氢得到 3-苯基丙醛,转化率为 100%,选择性为 92%^[26]。在苯乙烯氢甲酰化制 2-苯基丙醛过程中,也同时生成 3-苯基丙醛。在 Pd/BaSO₄ 存在下,二氢肉桂

酰氯进行罗森蒙德还原也可以得到较高收率的 3-苯基丙醛。在 CuCl₂ 和 LiPdCl₄ 催化作用下,2-丙烯-1-醇和苯基氯化汞在甲醇中反应也能得到 3-苯基丙醛^[76,77]。

(6) 2-(4-异丁基苯基)丙醛可以由几种不同的方法生产。由对异丁基苯乙酮与氯乙酸甲酯在甲醇钠作用下反应,首先生成缩水甘油酯,然后与 BF₃ 反应得到 2-羟基-3-(4-异丁基苯基)-3-丁酸酯,再用无机酸处理得到 2-(4-异丁基苯基)丙醛^[78]。



2-(4-异丁基苯基)-2-甲基环氧乙烷在 Al₂O₃-SiO₂ 或无水 ZnCl₂ 作用下发生异构化反应,或由 1-(4-异丁基苯基)-1-氯乙烷与二甲基甲酰胺在锂或钠存在下,在四氢呋喃中反应都能得到 2-(4-异丁基苯基)丙醛^[79]。由对异丁基苯乙烯在铈或钴的络合物催化剂作用下进行氢甲酰化反应也能得到 2-(4-异丁基苯基)丙醛^[80]。

(7) 3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛在工业上几乎都是采用醇醛缩合方法得到。4-叔丁基苯甲醛与丙醛进行醇醛缩合得到 4-叔丁基- α -甲基肉桂醛,然后在负载于 Al₂O₃ 上的 Pd、Rh、Pd-Pr₂O₃ 等贵金属催化剂或改进的钴催化剂作用下进行选择加氢,可以得到 3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛^[81~83]。在缩合过程中,同时存在加氢催化剂,可以同时进行缩合和加氢得到醇。

1-(4-叔丁基苯基)-1-甲氧基丙烯在铈络合催化剂存在下进行氢甲酰化反应,然后再选择加氢也可以得到 3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醛^[84]。另外,4-叔丁基苯基卤代物与烯丙醇在钨盐催化剂作用下,或 3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙醇在银催化剂作用下脱氢也能得到该种醛^[85]。

(8) 肉桂醛一般由苯甲醛与乙醛经醇醛缩合得到。由 1-苯基-2-丙炔-1-醇为原料,在叔丁胺和对甲基苯磺酸作用下,在室温下反应 2h,得到 92% 的肉桂醛^[86]。

9.4.4. 用途

芳香醛主要用于香料、医药、甜味剂及农用化学品等工业中。

苯乙醛用于生产香料。在烟草、茶、咖啡中用作香料。也用于生产医药、农药、杀螨剂等。在聚酯与其他单体的聚合中用作控制聚合速度的添加剂。苯乙醛与氨和氰化氢反应生产苯基丙氨酸。苯乙醛氧化可以得到苯乙酸。

4-甲基苯乙醛在香皂、烟草等中用作香料,也用于生产农药等。

2-苯基丙醛加氢生产 2-苯基丙醇,这两种化合物都用作香料。2-苯基丙醛也用作医药、农药生产中的原料。在塑料领域中用作增塑剂、催化剂和硬化剂。

3-苯基丙醛的应用与 2-苯基丙醛相同。

2-(4-异丁基苯基)丙醛在香料工业中应用较少,主要用于制造抗风湿药 2-(4-异丁基苯基)丙酸。

3-(4-异丁基苯基)-2-甲基丙醛是一种重要的香料,除了用作一些香料的成分外,也用于生产杀菌剂。

3-(4-叔丁基苯基)-2-丙醛除了用于香料和芳香剂工业外,也用于合成 3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙胺类化合物,这是一种新型的杀菌物质,能有效地防止大麦和小麦发霉。

肉桂醛除了用作香料外,还用于生产抗腐蚀剂,也用作共轭二烯烃的阻聚剂及金属外涂层等。它部分加氢或氧化分别得到 3-苯基丙醛或肉桂酸。

α -烷基肉桂醛可用于香料工业和生产医药和农用化学品。

9.5. 酚 醛^[87]

酚醛是芳环上带有酚羟基或烷氧基的芳香醛。

酚醛一般具有令人愉快的气味。它们在香料工业中具有重要的作用。例如,茴香醛和原儿茶醛(3,4-二羟基苯甲醛)的衍生物都是重要的香料。原儿茶酚单甲醚、香草醛是应用较多的香料物质。这些醛类的重要衍生物有藜芦醛、胡椒醛等,它们除用作香料外,也用于有机合成的中间体。

羟基苯甲醛和二羟基苯甲醛见羟基苯甲醛。

9.5.1. 物理性质

重要的酚醛的名称、CAS 登录号、结构式及物理性质见表 10。

茴香醛与茴香脑(对丙基茴香醛)存在于一些香精油中,是一种无色至微黄色的液体,具有类似于含羞草、枳子的香甜气味。

在许多香精油中都发现含有香草醛,它是一种无色的晶体,具有典型的香草属植物的气味。

藜芦醛存在于少数的某些香精油中,它是一种结晶的固体,具有类似于木材和香草属植物的气味。

在自然界中不存在乙基香草醛。它的气味类似于香草醛。

胡椒醛存在于香精油中。常温时形成白色的晶体,具有花的香甜,并带有轻微的辛辣气味。

9.5.2. 化学性质

酚醛的化学性质类似于芳香醛。

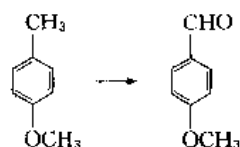
茴香醛加氢生成茴香醇。当暴露于空气中时,很容易被氧化生成茴香酸。

香草醛由于苯环上带有羟基,所以更容易发生许多化学反应。由于芳环被活化容易发生加成反应。催化加氢得到香草醇(4-羟基-3-甲氧基苯甲醇)和 2-甲氧基-4-甲基苯酚。在保护酚羟基的条件下氧化得到香草酸衍生物。香草醛是较稳定的酚醛,不能发生康尼查罗反应。通过酚羟基的醚化、酯化和醇醛缩合可以得到许多衍生物,进一步用于有机合成和制药工业等。

9.5.3. 生产方法

在自然界中,存在少量的酚醛,但含量低,难于大量生产。工业上一般采用合成法。

茴香醛通过对甲基苯甲醚氧化制得,常用的催化剂是二氧化锰和硫酸。



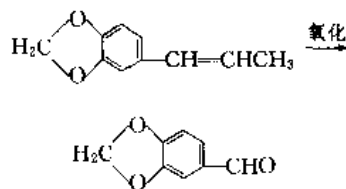
在相转移催化剂作用下,以 $\text{P-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH=NOH}$ 为原料,在 30°C 进行间接电氧化,反应 4h,以 90% 的收率得到茴香醛^[88]。

香草醛和乙基香草醛的生产方法见香草醛。

藜芦醛由香草醛甲基化制得。以金属吡啶和金属吡啶的水溶液为催化剂,用 O_2 和 H_2O_2 对 3,4-二甲氧基苯甲醇进行氧化得到藜芦醛^[89]。

胡椒醛主要有两种生产方法,一种方法是由异黄樟素氧化制得;另一种方法是以邻苯二酚为原料制得。

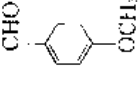
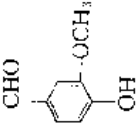
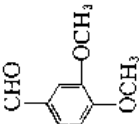
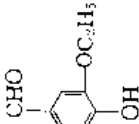

由异黄樟素氧化制胡椒醛一般用六价铬盐为催化剂,经氧化和臭氧化得到高收率的产物。



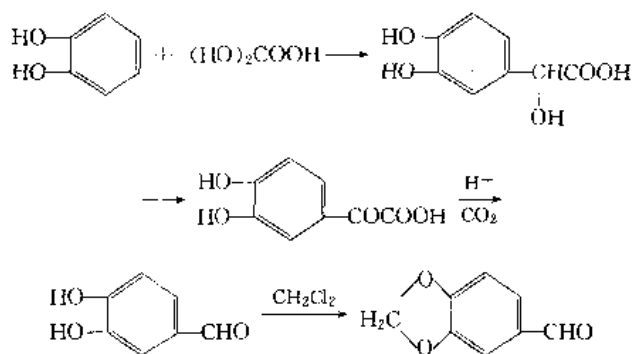
使用由电化学方法制得的具有电化学活性的二氧化锰为催化剂,在室温下,在稀硫酸中氧化异黄樟素得到 54% 收率的胡椒醛^[90]。

由邻苯二酚合成胡椒醛有几种路线。在氧化铝存在下,邻苯二酚和二羟基乙酸在碱性介质中反应转化为 3,4-二羟基苯乙醇酸,再进一步氧化成相应的酮酸,再进

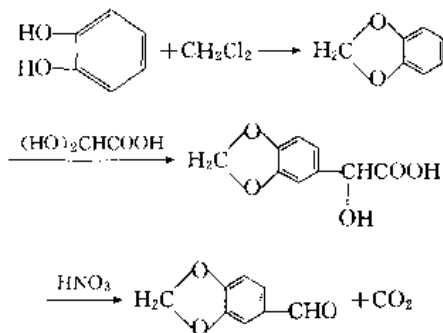
表 10 酚醛的物理性质

俗 称	系统命名法名称	英文名称	CAS 登录号	结构式	分子量	熔点, °C	沸点, °C	密度 g/cm ³	折光率 n _D ²⁰
茴香醛	4-甲氧基苯甲醛 (对甲氧基苯甲醛)	4-methoxybenzaldehyde, <i>p</i> -anisaldehyde	[123-11-5]		136.15		132(1.85kPa)	1.192	1.5703
香草醛	4-羟基-3-甲氧基苯甲醛	4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, vanillin	[121-33-5]		152.15	82~83	155(1.3kPa) (20°C)		
藜芦醛	3,4-二甲氧基苯甲醛	3,4-dimethoxybenzaldehyde, veratraldehyde	[120-14-9]		166.18	44.5~45			
乙基香草醛	3-乙氧基-4-羟基苯甲醛	3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde, ethylvanillin	[121-32-4]		166.18	77~78			
胡椒醛	3,4-亚甲二氧基苯甲醛	3,4-methylenedioxybenzaldehyde, piperonal, heliotropin	[120-57-0]		150.13	37	139.4(1.5kPa) (43.2°C)	1.2792 (43.2°C)	

一步脱羧基生成 3,4-二羟基苯甲醛, 3,4-二羟基苯甲醛与二氯甲烷在季铵盐存在下进行反应得到胡椒醛。



也可以首先使邻苯二酚与二氯甲烷反应转化为 1,2-亚甲二氧基苯, 再与二羟基乙酸在强酸介质中反应生成 3,4-亚甲二氧基苯乙醇酸, 然后再经氧化和脱羧得到胡椒醛。



9.5.4 用途

酚醛主要用作香料及有机合成的中间体。

茴香醛用作具有花香气味的香料组分(如紫丁香和枳子香型)并用于糖果和饮料酒类的香料。茴香醛在许多工业生产中用作中间体。它的硫化氢衍生物在电镀中用作金属抛光剂。

香草醛主要用作食品的香味剂。

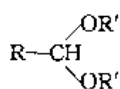
藜芦醛用作香料及合成医药等的中间体。

乙基香草醛广泛用于巧克力生产过程中, 它能提供甜味, 并具有花和水果的香味。

胡椒醛是具有辛辣和花香气味的精细香料, 也做为其他香料的组分。

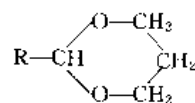
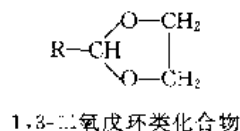
9.6 缩醛

缩醛是醛的衍生物, 由醛与醇缩合得到。缩醛的结构通式为:



R、R' 可以是氢、脂肪族、芳香族或杂环取代基。缩醛一般都是稳定的化合物。由醛和二元醇反应得到环状

缩醛, 常见的有 1,2-和 1,3-二元醇的环状缩醛。



1,3-二氧杂环己烷类化合物

低级缩醛常用习惯的俗称命名, 如二甲氧基甲烷称为甲缩醛。由于它们具有较稳定的碱性, 所以被用作肥皂中的香料。缩醛的香味并不完全与相应的醛相同。

在葡萄酒等酒类中都含有缩醛。胡椒醛和一些生物碱都含有亚甲二氧基团, 如胡椒碱、黑胡椒中的主要生物碱、小檗碱等。

9.6.1 物理性质

低级缩醛是无色、易流动的液体。沸点明显高于相应的醛。随着缩醛分子量的增加, 它们在水中的溶解度迅速下降。缩醛可以很好地溶解于醇、醚等有机溶剂。缩醛的主要物理性质见表 11。

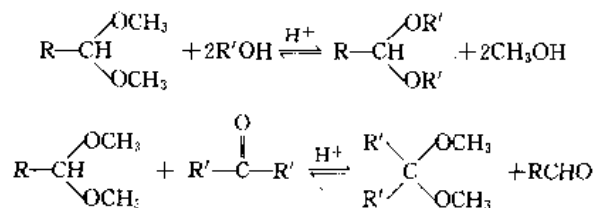
大多数缩醛可以通过蒸馏法进行提纯。蒸馏的残渣中含有缩醛的醚类结构化合物, 有的是爆炸性过氧化物, 必须小心处理, 在贮存时也要注意安全。

9.6.2 化学性质

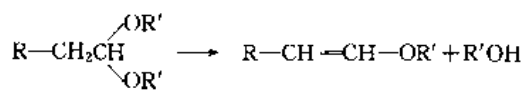
缩醛对于碱是稳定的。但在酸性条件下易水解, 例如, 对于含有双键的醛类在还原时, 可以利用醛基能形成缩醛的方法把醛基保护起来, 待反应完毕, 再水解缩醛恢复到原来的醛基。

与脂肪醛相比较, 缩醛对还原剂和氧化剂有较强的稳定性。

一种缩醛可以被其他的醇或其他的羰基化合物取代生成另一种缩醛。



缩醛热裂解可以生成乙烯基醚和醇。

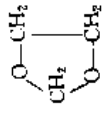
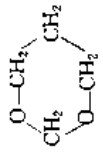
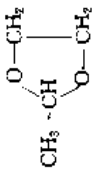
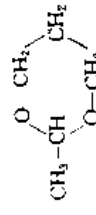


如果 R' 是烯丙基, 在热裂解时能发生克莱森重排反

表 11 缩醛的物理性质

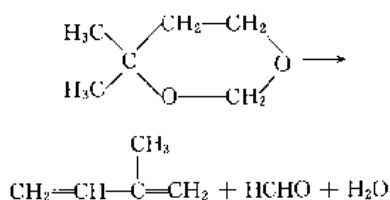
中文名称	英文名称	CAS 登录号	结 构 式	分子量	熔点, °C	沸点, °C	密度 (20°C) g/cm ³	折射率 <i>n</i> _D ²⁰
甲醛缩二甲醇 (甲缩醛)	formaldehyde dimethyl acetal (methyral)	[109-87-5]	<chem>CH3(OCH3)2</chem>	76.09	-104.8	45.5	0.8593	1.3513
乙醛缩二甲醇 (1,1-二甲氧基乙烷)	acetaldehyde dimethyl acetal (1,1-dimethoxyethane)	[534-15-6]	<chem>CH3CH(OCH3)2</chem>	90.12	-113.2	64.5	0.8502	1.3668
甲醛缩二乙醇 (乙缩醛)	formaldehyde diethyl acetal (ethylal)	[462-95-3]	<chem>CH2(OC2H5)2</chem>	104.15	-66.5	89	0.8319	1.3748
乙醛缩二乙醇 (1,1-二乙氧基乙烷)	acetaldehyde diethyl acetal (1,1-diethoxyethane)	[105-57-7]	<chem>CH3CH(OC2H5)2</chem>	118.18		103.2	0.8314	1.3834
丙醛缩二甲醇 (1,1-二甲氧基丙烷)	propionaldehyde dimethyl acetal (1,1-dimethoxypropane)	[4744-10-9]	<chem>CH3CH2CH(OCH3)2</chem>	101.15		84~86	0.8649	
丙醛缩二乙醇 (1,1-二乙氧基丙烷)	propionaldehyde diethyl acetal (1,1-diethoxypropane)	[4749-08-5]	<chem>CH3CH2CH(OC2H5)2</chem>	132.21		124	0.8232	1.3924
丁醛缩二甲醇 (1,1-二甲氧基丁烷)	butyraldehyde dimethyl acetal (1,1-dimethoxybutane)	[4461-87-4]	<chem>CH3CH2CH2CH(OCH3)2</chem>	118.18		112~113		1.3888

续表

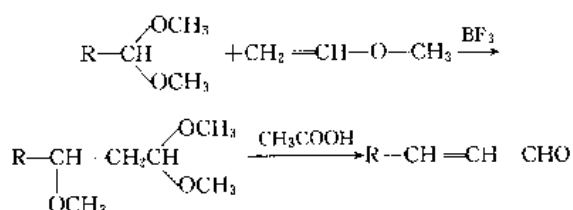
中 文 名 称	英 文 名 称	CAS 登 录 号	结 构 式	分 子 量	熔 点, °C	沸 点, °C	密 度 (20°C) g/cm ³	折 射 率 n_D^{20}
丁醛缩二乙醇 (1,1-二乙氧基丁烷)	butyraldehyde diethyl acetal (1,1-diethoxybutane)	[3658-95-5]	<chem>CH3CH2CH2CH(OC2H5)2</chem>	146.22		145~145.5	0.8320	1.3970
戊醛缩二乙醇 (1,1-二乙氧基戊烷)	pentanal diethyl acetal (1,1-diethoxypentane)	[3658-79-5]	<chem>CH3(CH2)3CH(OC2H5)2</chem>	160.25		162.5~163.5	0.8304	1.4021
己醛缩二乙醇 (1,1-二乙氧基己烷)	hexanal diethyl acetal (1,1-diethoxyhexane)	[3658-93-3]	<chem>CH3(CH2)4CH(OC2H5)2</chem>	174.28		155~158		
1,3-二氧杂环戊烷 (二噁烷)	1,3-dioxolane	[646-06-0]		74.08	-95	78	1.0600	1.3974
1,3-二氧杂环己烷 (二噁烷)	1,3-dioxane	[505-22-6]		88.12	-42	105 (100.6kPa)	1.0342	1.4165
2-甲基-1,3-二氧杂环戊烷	2-methyl-1,3-dioxolane	[497-26-7]		88.12		81~82	0.9811	1.4035
2-甲基-1,3-二氧杂环己烷	2-methyl-1,3-dioxane	[626-68-6]		102.13		108.5~109.5 (99.3kPa)	0.9701	1.4139

应生成相应的不饱和醛。

4,4-二甲基-1,3-二氧杂环己烷这一环状缩醛热解生成异戊二烯的过程在工业上有一定重要性。在 240~400℃, 以 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{C}$ 或 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 为催化剂, 在水存在下可以发生这一热裂解反应。

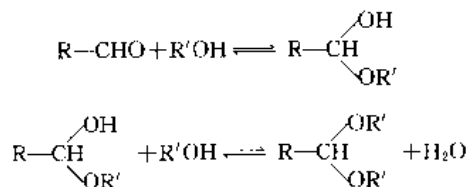


BF_3 或 ZnCl_2 作为催化剂, 可以催化缩醛与乙烯基醚的反应, 生成 β -烷氧基缩醛, 并且在乙酸的作用下, 进一步转化为相应的 α, β -不饱和醛。



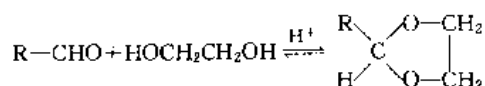
9.6.3. 生产方法

缩醛主要是通过醛和醇的加成反应进行生产。在反应过程中, 首先生成半缩醛, 半缩醛是不稳定的化合物, 它继续与另一分子的醇作用, 失去一分子水而生成稳定的产物——缩醛。

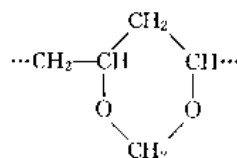
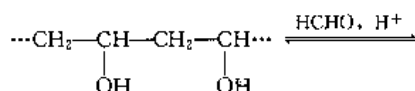


由于这一反应是可逆的平衡过程, 所以在反应过程中必须排出生成的水以提高收率。也可以通过共沸蒸馏、加入分子筛等吸附剂等方法排出水。

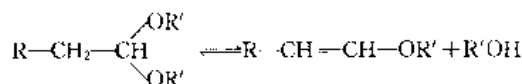
环状缩醛可以由醛与二元醇反应制得, 其收率比链状缩醛高。



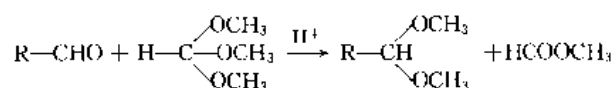
醛与二元醇的缩合在工业上有重要意义, 例如, 聚乙烯醇 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array} \right]_n$ 的分子中包含有多个亲水的羟基, 不能作为合成纤维使用, 为了提高耐水性, 在酸催化剂作用下, 用甲醛使它部分缩醛化, 便得到性能优良的合成纤维 (维尼纶)。



这一醛与醇的加成反应常用无水硫酸或对甲苯磺酸为催化剂, 也可用其他的有机酸, 例如, 草酸、己二酸以及阳离子交换树脂、分子筛等酸性催化剂。在这一反应中, 如果使用含有 α -氢原子的饱和脂肪醛, 在高温下能生成 1-烯基醚。

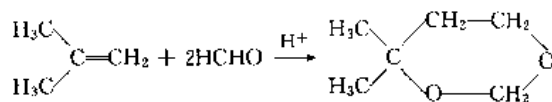


使用原甲酸酯代替醇与醛进行反应, 用强酸作催化剂, 可以得到较高收率的缩醛。一般用含甲基或乙基的原甲酸酯。



乙炔与醇反应生成乙烯基醚, 再进一步与醇发生加成反应也能得到缩醛。

在工业上也采用烯烃与甲醛在酸性催化剂存在下进行反应, 生成 1,3-二氧杂环己烷类化合物 [普林斯 (Prins) 反应]。这一反应过程一般用过量的甲醛, 在 55~75℃ 条件下进行。

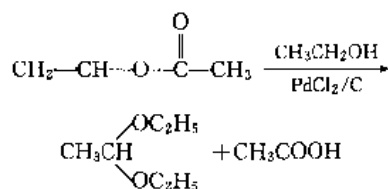


如果用相转移催化剂, 烯烃与醇进行氢甲酰化反应也能得到缩醛^[91]。

醛与环氧乙烷反应生成 1,3-二氧戊环类缩醛化合物。邻苯二酚与二氯甲烷反应生成 1,3-苯并二噁茂 (1,3-benzodioxoles)。

在催化剂存在下, 甲醇与合成气在 200℃ 反应得到乙醛缩二甲醇^[92], 甲醇转化率大约是 60%, 选择性为 80~85%。副产物主要是乙醛和乙醛缩乙醇。

乙烯基酯与醇在氯化钯催化作用下进行反应转化成缩醛。



9.6.4. 用途

缩醛在有机合成中经常用来保护醛基。一些低级缩醛, 如甲醛缩二甲醇, 在纤维素及其衍生物中用作溶剂。

尽管缩醛的香味比相应的醛低,但它们对碱性比较稳定,经常用于制造皂用芳香油。

在聚合过程中,缩醛用于生产环氧树脂,用作水分散系物。聚醇的缩醛例如,聚乙烯醇用作安全玻璃的夹层。缩醛也用于制造医药、杀虫剂、肥料等。

取代的1,3-二氧杂环己烷是合成共轭双烯烃的中间体,例如,异戊二烯的生产等。

参考文献

- [1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 1, pp. 790~798, 1979.
- [2] "Ullmann", 5th ed., vol. A1, pp. 321~352, 1985.
- [3] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第2卷,266~350页,化学工业出版社,北京,1989年。
- [4] Coffey, S., "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds", 2nd ed., pp. 1~52, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1965.
- [5] 王锦惠、王蕴林、刘光宏、郭浩然,《碳基合成》,1~312页,化学工业出版社,北京,1987年。
- [6] JP 93246925 (1993), Shito, Takefumi, Okazaki Takumi (Arakawa Chem. Ind.).
- [7] EP 588225 (1994), Heinz, J. K., Michael, R. (BASF).
- [8] Abu Gnim, Khalil, Amer, Ibrahim, *J. Mol. Catal.*, **85** (3), 1275~278 (1993).
- [9] 袁友珠、陈鸿博、蔡启瑞,应用化学, **10**(4), 13 (1993).
- [10] Burgess, K., Jaspars, M., *Organometallics*, **12**(10), 4197 (1993).
- [11] JP 9397731 (1993), Takeuchi Kazuhiko et al. (Kogyo Gijutsuin).
- [12] Kuno Hideyuki Shibagaki Makoto, Takahashi Kyoko, Matsushita Hajime, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**(6), 1966 (1993).
- [13] EP 529804 (1993), James, B. W., John, W. C. (Union Carbide Corp.).
- [14] Nakamura Hideo, Matsushashi Hiromi, Arata Kazushi, *Chem. Lett.*, (4), 749 (1993).
- [15] 黄有,王桂兰,李志鸿,蔡昆,合成化学, **1**(3), 244 (1993).
- [16] Jin, Soon C., Brown, H. C., *J. Org. Chem.*, **58** (17), 4732 (1993).
- [17] EP 539274 (1993), Rose, M. F., Roland, J. (Rhône-Poulenc Chimie).
- [18] DE 953605 (1956), Schiller, G. (Chem. Verwertungs-Gas, Oberhausen).
- [19] EP 24088 (1980), Mitchell, H. L. (Exxon Res. & Eng. Co.).
- [20] EP 562451 (1993), Bahrmann, H., Greb, W., Peter, H. et al. (Hoechst).
- [21] DE 4231490 (1994), Fischer, R. (BASF).
- [22] DE 2855505 (1978), Weber, J., Bernhagen, W., Springer, H. (Ruhchemie).
- [23] Knap, J. E., Cox, N. R., Privette, W. R., *Chem. Eng. Prog.*, **62**(4), 74 (1966).
- [24] SU 761450 (1978).
- [25] Ding Nan, Kondo Tunko, Maruya Kenichi, et al., *Catal. Lett.*, **17**(3~4), 309 (1993).
- [26] EP 28378 (1979), Billing, E., Bunning, D. L. (Union Carbide).
- [27] DE 2933919 (1979), Bernhagen, W., Weber, J., Bahrmann, H., Springer, H. (Ruhchemie).
- [28] Mastroiilli, P., Nobile, C. F., Ravasio, N., Corain, B. et al., *J. Mol. Catal.*, **80**(2), L5 (1993).
- [29] FR 952985 (1947), Franck, P., Gregory, C., Genas, M., Kostelitz, O. (Soc. Organico).
- [30] US 4201714 (1977), Hughes, O. R. (Celanese).
- [31] US 420728 (1977), Hughes, O. R. (Celanese).
- [32] US 5200539 (1993), George, G. S., Scott, A. L. (Louisiana State University Agricultural and Mechanical College).
- [33] BE 365728 (1977), Weber, J., Springer, H. (Ruhchemie).
- [34] GB 2068377 (1980), Wilhelmus, P., Van Leeuwen, N. M., Roobeek, C. F. (Shell Int. Res.).
- [35] US 4097535 (1977), Yang, K., Motz, K. L., Reedy, J. D. (Continental Oil).
- [36] Brunel, D., Chamumi, M., Geneste, P. et al., *J. Mol. Catal.*, **79**(1~3), 297 (1993).
- [37] DE 2844638 (1978), Weber, J., Falk, V., Kniep, C. (Ruhchemie).
- [38] DE 2844636 (1978), Weber, J., Bernhagen, W., Springer, H. (Ruhchemie).
- [39] JP 74130708 (1974), Matsubara, Y., Fujiwara, Y., Hata, C. (Kinki University).
- [40] US 4230641 (1977), Bartish, C. M. (Air Products & Chem.).
- [41] DE 2604545 (1976), Schwirten, K., Disteldorf, W., Eisfeld, W., Kummer, R. (BASF).
- [42] BE 890210 (1980), Russel, M. J. H., Murrer, B. A. (Johnson Matthey).
- [43] EP 37149 (1980), De Graaf, T. F., Delahaye, H. J. (Stamicarbon).
- [44] Yokoi Toshiaki, Matsumoto, Kozo, Oshima Koichiro, Utimoto Kiiro, *Chem. Lett.*, (3), 571 (1993).
- [45] FR 2473504 (1979), Jenck, J. (Rhône-Poulenc).
- [46] EP 7609 (1978), Bahrmann, H., Cornils, B., Diekhaus, G., Kascha, W., Weber, J. (Ruhchemie).
- [47] Newman, M. S., Magerlein B. J., *Org. React. (N. Y.)*, **5**, 413 (1949).
- [48] Babler, J. H., Invergo, R. J., *Tetrahedron Lett.*, 11~14 (1981).
- [49] DE 2855506 (1980), Springer, H., Weber, J. (Ruhchemie).
- [50] DE 2163396 (1971), Fischer, H., Schnuchel, G. (Er-dölchemie).

- [51] DE 2917779(1979), Weber, J., Bernhagen, W., Springer, H. (Rohrchemie).
- [52] EP 90246(1982), Rauleder, G., Waldmann, H. (Bayer).
- [53] Bernhauer, K., Skudrzyk, I., *J. Prakt. Chem.*, **155**, 310 (1940).
- [54] DE 2847069(1979), Fischer, R., Weitz, H. (BASF).
- [55] US 2628257(1953), Hoaglin, R. I., Hirsh, D. H. (Union Carbide).
- [56] US 2543312(1948), Copenhaver, J. W. (GAF).
- [57] JP 93310630 (1993), Yokoyama Toshiharu, Fujita, Naoko, Mak, takao (Mitsubishi Chem. Ind.).
- [58] EP 544120(1993), Thomas, H., Dietrich, A., Reinhold, B. (Degussa).
- [59] EP 544118(1993), Thomas, H., Georg, B., Dietrich, A. (Degussa).
- [60] US 5256827(1993), Lynn, H. S., Paul, R. W. (Shell Oil Co.).
- [61] US 2811562 (1957), Hagemeyer, H. J. (Eastman-Kodak).
- [62] DE 1768274 (1968), Jacobson, G., Fernholz, H., Freudberger, D. (Hoechst).
- [63] US 5185478(1993), Jeffrey, S. S., Joseph, P. (Aristech Chemical Corp.).
- [64] US 4215076(1976), Deem, M. L., Stueben, K. C. (Union Carbide).
- [65] JP 8218643(1980), (Tcyo Soda).
- [66] FR 2338920 (1976), Volta, C. J., Cognion, J. M. (PCUK).
- [67] 李谦和、尹笃林, 化学通报, (2), 40(1994).
- [68] JP 8035063(1978), Tokito, Y., Yoshimura, N., Tamura, M. (Kuraray Chem. Co.).
- [69] JP 93229981(1993), Yuasa Yoshifumi, Kono Masao, Kobayashi Toyohiko (Takasago Perfumery Co. Ltd.).
- [70] Hong, L., Ruckenstein, E., *J. Catal.*, **143** (1), 52 (1993).
- [71] DE 2132414 (1971), Himmele, W., Siegel, H., Aquila, W., Mueller, F. J. (BASF).
- [72] JP 93255167(1993), Yamamoto Kyoji, Myazawa, Masahiro, Ebata, Satoshi, Arashiba, Nobumasa (Mitsui Toatsu, Chemicals).
- [73] Claver, C., Castillon, S., Ruiz, N. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (24), 1833(1993).
- [74] EP 4881 (1978), Sauer, W., Fliege, W., Dudeck, C., Petri, N. (BASF).
- [75] DE 2613645 (1976), Siepmann, R., Hopf, E. (W. C. Heraeus GmbH).
- [76] US 3658917(1965), Heck, R. F. (Hercules).
- [77] Melpolder, J. B., Heck, R. F., *J. Org. Chem.*, **41**, 265 (1976).
- [78] JP 75101949(1975), Izuka, Y., Sawa, Y., Kawashima, T., Miura, S. (Kanebo).
- [79] JP 7912336(1977), Shimazaki, T., Otsuka, Y., Kondo, H. (Daito Koeki Co.).
- [80] JP 7797930(1976), Arakawa, M. (Nado Kenkyusho).
- [81] DE 2832699(1978), Heilen, G., Nissen, A., Koernig, W. et al. (BASF).
- [82] GB 1086447(1966), Friedman, A., Levy, J. (Universal Oil Prod.).
- [83] JP 7250095 (1968), Kumanotani, J. et al. (Hasegawa Co.).
- [84] EP 52775(1980), Cramer, Y., Ochsner, P. A., Schudel, P. (L. Givaudan SA).
- [85] Chalk, A. J., Magennis, S. A., *J. Org. Chem.*, **41**(7), 1206 (1976).
- [86] JP 9397758 (1993), Narasaka, Koichi, Hayashi Jujiro, Kusama Hiroyuki (Sumitomo Chemical Co.).
- [87] "Ullmann", 5th ed, vol. All, pp. 199~201, 1988.
- [88] 李伟、王桂兰、张贵生、李志鸿、蔡昆, 有机化学, **13**(5), 545(1993).
- [89] Zhu, Weiming, Warren, T. F., *J. Mol. Catal.*, **78**(3), 367 (1993).
- [90] Grimshaw James, Hua Cheng, *Electrochim. Acta.*, **39** (4), 497 (1994).
- [91] US 4209643(1978), Shin, H. K. (Ethyl Corp.).
- [92] GB 2079746(1980), (Mitsubishi Gas Chem. Ind.).

quechun

炔 醇 Acetylenic Alcohols 见醇。

queshuerchun

炔属二醇 Acetylenic Glycols 见醇。

ranliaodianchi

燃料电池 Fuel Cells 见电池。

ranliaoyou

燃料油 Fuel Oil

卢其平 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

1. 理化性质	305	4. 贮存、运输及安全	314
1.1. 粘度	306	4.1. 贮运	314
1.2. 倾点	306	4.2. 安全预防	314
1.3. 闪点	306	4.3. 毒性	314
1.4. 残炭	307	5. 燃料油的燃烧	314
1.5. 灰分	307	5.1. 燃烧过程	314
1.6. 硫含量	307	5.2. 燃烧器	315
1.7. 水分及机械杂质	307	6. 产量及用途	316
1.8. 密度	307	6.1. 蒸汽锅炉燃料	316
1.9. 比能	308	6.2. 工业用燃料	316
1.10. 安定性与相容性	309	6.2.1. 钢铁工业	316
2. 生产方法	309	6.2.2. 陶瓷工业	317
2.1. 常减压蒸馏	309	6.2.3. 玻璃工业	318
2.2. 热裂化	309	6.3. 大功率中低速船用柴油机燃料	318
2.3. 催化裂化	309	6.4. 燃气轮机燃料	319
2.4. 减粘裂化	310	6.5. 燃料油造气	320
2.5. 渣油加氢脱硫	310	6.5.1. 城市煤气	320
3. 规格	310	6.5.2. 水煤气增碳	321
3.1. 燃料油规格	310	参考文献	321
3.2. 燃料油牌号的选择	313	基本参考文献	321

燃料油是广义称汽油之外的一切用作燃烧器燃料的液体石油产品。它是碳氢化合物的复杂混合物,它不能确切地用化学分子式或物理性质来定义,也很难严格地进行分类。由于燃料油品种繁多,一般工业上是按照油品的应用领域分类的,而不按照它们的化学或物理性质。因此,市场上就有不同性质的油料当作同样的用途。燃料油一般分为馏分燃料油和残渣燃料油两大类。馏分燃料油是按应用分类的,如煤油、柴油等(见煤油;柴油)。狭义的燃料油是指残渣燃料油,它是原油经蒸馏出馏分油之后,由蒸馏塔底排出的常压渣油,减压渣油或减粘裂化渣油为主要组分,加入适量的裂化柴油组分调合而成的

重质石油产品。所以残渣燃料油也称重油。燃料油具有比能高,燃烧后不留灰渣和烟尘,易于集中贮存,输送方便等优点。因而在电力、海运、机车、冶金、硅酸盐等工业部门中得到广泛使用。

1. 理化性质

燃料油的使用性质是用一些物理或化学性质表示的。燃料油规格实际是规定其物理或化学性质在一定范围内,并规定用实验室试验方法测定其理化性质。规格中规定的质量指标对燃料油的使用具有一定意义,或对炼油厂的质量控制,产品贮存、输送和装卸具有一定价值。

1.1. 粘 度

粘度是燃料油最重要的性质之一,能反映油品在设备和管道中的流动性,它的大小决定着使用此类燃料油的可能性和使用条件。燃料油的运输、装卸和燃烧方法都与其粘度相关。所以粘度常被用作划分燃料油牌号的参数。油品的粘度随温度升高而降低,利用这特性,可用加热来降低燃料油的粘度,见表 1。因此,在处理高粘度燃料油的主要作业时,可用预热来改善其流动性。如果预热设备不充足或缺乏预热设施,在寒冬季节只能改用流动性好的低粘度燃料油。

表 1 从 100℃测定的燃料油粘度估计不同温度下的运动粘度, mm^2/s ^[1]

100℃测定值	不同温度下的估计值			
	40℃	50℃	80℃	130℃
10.0	80	50	17	5.5
15.0	170	100	28	7.5
25.0	425	225	50	11.0
35.0	780	390	75	14.5
45.0	1240	585	105	17.5
55.0	1790	810	130	20.5

粘度过高会使燃油系统的正常运行发生困难。除了泵送困难之外,燃烧器会难于启动,并可能发生回火和操作不稳定。粘度也会影响燃烧器的喷油量、喷雾角和影响喷雾质量。如果在燃烧器喷嘴尖端的粘度不合适,雾化不好,可引起喷嘴尖端结焦,炉膛壁积炭,也可能发生其他不良的燃烧情况。

对一般喷嘴的结构来说,燃料油的喷雾质量与喷射压力和液流自喷嘴喷出的速度有关,但是燃料的流动速度也取决于其粘度。液体易于泵送的粘度上限大致是 $1100\text{mm}^2/\text{s}$ 。当油温低于使粘度达到这上限的温度时,燃料油的输送就会遇到困难。粘度也不能低于 $18\text{mm}^2/\text{s}$,否则会增加泵内泄漏量,降低泵的效率。同时由于粘度太低,不能保证正常润滑,使运动部件造成磨损。为了使加压雾化燃烧器和蒸汽雾化燃烧器能雾化正常,燃料油到达喷嘴时的粘度应在 $21\sim 43\text{mm}^2/\text{s}$ 范围内,这是保证加压燃烧器和蒸汽雾化燃烧器正常操作的理想粘度范围。对于低压空气雾化燃烧器,通常推荐的粘度应在 $16\sim 18\text{mm}^2/\text{s}$ 范围之内。旋转杯式燃烧器对粘度要求不苛刻,粘度高达 $75\sim 87\text{mm}^2/\text{s}$ 的燃料油还能正常操作^[2,3]。

为了划分燃料油的牌号,国际标准化组织(ISO)规定测定馏分燃料油粘度的参比温度为 40℃,残渣燃料油是 100℃^[4]。因为在这温度下石蜡会充分溶解在油中,燃料油呈牛顿流体,使粘度测定结果有较好的精密度。

1.2. 倾 点

要使燃料油能正常装卸、贮存和使用。除了首先要考虑其粘度外,还要考虑燃料油的倾点。倾点是在标准试验条件下油品刚好还能流动的最低温度。习惯上常用倾点来表示燃料油的低温流动性。在有预热设备的油罐中贮存时,允许高粘度燃料油有较高的倾点。在设计燃料油油罐和输送管道时,应根据倾点计算罐内的加热设备,保证燃料油的预热温度,并根据倾点确定管道的保温要求。

通常燃料油在倾点以下会失去流动性,是由石蜡晶体析出引起的,细小的石蜡晶体互相交联,形成三维网状结构,油被石蜡晶体包围在中间,使流动受阻。可是燃料油在倾点以下不能流动,不一定是石蜡结晶析出引起的,也可能是由于燃料油的粘度太高所致。

大多数油品是牛顿流体,其剪切速度与所受的剪切应力呈线型关系。然而,燃料油中存在的石蜡在低温下会析出石蜡晶体,使燃料油变成非牛顿流体。这时燃料油的流动速度与其所受剪切应力不呈线型关系,所以有时用粘度或倾点都不能正确反映燃料油的低温流动性。有些原油生产的燃料油,在倾点以下 14℃,仍能正常泵送。这种现象,从倾点来看,是不可能的。所以要在所有条件下,都用倾点作为燃料油的低温流动性指标是值得怀疑的。

燃料油的受热经历,对倾点测定结果有较大影响。当燃料油受周期性的加热后,会使石蜡晶体的大小发生变化,生成大颗粒石蜡晶体,形成较强的三维网状结构,使燃料油倾点上升。这种现象常发生在有预热的贮罐和加热后又流回油箱的燃料油。

曾有人做过大量工作,调查各种燃料油的预处理对低温流动性的影响,企图弥补倾点试验技术上的不足,可是到目前为止,还没有找到一个完全满意的替代方法。为了预测燃料油在低温下的流动性,有人建议用 ASTM D 3245 工业燃料油的泵送性试验,进行预测实际操作情况。

1.3. 闪 点

闪点是油料蒸发的油气能与空气形成可燃混合物所必需的温度。闪点是随着所用的测定仪器和试验方法而变的。燃料油闪点常用闭杯法测定,而不用开杯法,这是因为闭杯法较接近燃料油在贮罐中的油气情况。但是在所有的情况下,闪点仅是个经验数值,因为试验条件不可能与实际处理燃料油时的条件完全一致。

闪点主要是作为火灾危险性的一个指标。燃料油闪点表示其可以贮存和输送时不发生火灾危险的最高温度。在研究火灾危险时,要考虑如何划分安全与危险的温度界限,燃料油的产品标准常对各种等级的燃料油提出闪点的最低要求。一般残渣燃料油的闪点规定在 60℃以上,在防火分类中它不属于易燃品。当处理燃料油的温

度超过燃料油闪点时,就不能在敞口容器中贮存和运输,而应用密闭的容器。

燃料油的闪点低于正常规定的闪点时,就有可能已被较易挥发的油品(如汽油)污染。因此,测定闪点可用来鉴别这种污染,从而可以避免严重的安全事故。有时为了降低燃料油的粘度,需要调入一定量的裂化柴油组分。受燃料油闪点规格的限制,柴油组分调入量也会受到一定的限制。因此,有时单用调入裂化柴油组分也不一定能达到降低燃料油粘度的目的,还需要用预热来降低燃料油的粘度。

1.4. 残 炭

通常在 Conradson 仪器中测定,有时叫做康拉德逊残炭。是燃料油在一定的测定条件下,经过破环蒸馏后所残留的碳质残渣。因为残炭的测定是在隔绝空气的条件下进行的,残留的碳素完全是油品蒸发和裂解生成的,不是不完全燃烧的结果。对馏分燃料油来说,残炭可用来估计燃料油在蒸发式燃烧器和燃料在空气不足下蒸发筛格型燃烧器上生成积碳的倾向。残炭值高,容易造成燃烧器喷嘴结焦堵塞。煤气增碳过程中,残炭是说明燃料油在裂化过程中生成焦炭数量的指标。但是对残渣燃料油来说,残炭对燃料油使用性能的关系还知道得不多。压力雾化燃烧器和蒸汽雾化燃烧器对燃料油残炭值不敏感,精心设计制造的上述燃烧器一般不会出现燃烧困难,可保持高效率燃烧。因此,在这种情况下,看不出残炭与燃烧性能之间的相关性。

1.5. 灰 分

灰分是油样在 775℃ 的坩埚中煅烧后残留的不含碳素的残余物。残渣燃料油中的灰分通常是原油中固有的金属盐类引起的,因为原油中的组成物最后浓缩在蒸馏残余中。馏分燃料油中往往只有微量灰分,一般在 5ppm 以下。炼油厂生产的馏分燃料油和残渣燃料油,往往在运输过程中会增加灰分。特别是在水运时,由于不小心,被海水、尘土或铁锈等无机物污染引起的。

不同产地的残渣燃料油灰分一般都小于 0.2% (重量)。灰分的组成主要是钠、钙、镁、钒、镍、硅等及少量其他金属的化合物。其中钒和镍是以油中的有机化合物形式存在,而钠是由原油中的痕量盐水带入的。与煤相比,燃料油的灰分极少,这对一般工业加热炉和锅炉来说,燃料油中的灰分并不重要,因为它决不会超过标准规定的最大值,所以几乎对使用没有影响。但是在某些应用场合它具有重要意义。例如,残渣燃料油中的灰分在高温作用下,会形成玻璃状附着物,附着在炉管上,降低传热效率。含钒的灰分,还会引起锅炉的高温腐蚀。也会在高温下腐蚀炉膛中的耐火材料。并且会影响某些工业产品(如陶瓷和玻璃制品)的质量。燃料油中的大多数灰分是

自然存在的,通常很难在炼制时经济地把它除去。因此,开发了抵消灰分影响的一些方法。这些方法包括使用添加剂,改进设备设计及用水洗涤燃料油等方法。

1.6. 硫 含 量

硫含量也称硫分或总硫含量。各种燃料油的硫含量差异很大,主要取决于原油的产地、炼油工艺和燃料油的等级。高沸程馏分和残渣燃料油的硫含量较高,最重的船用燃料油的硫含量可高达 5% (重量)。燃料油中的硫是产生潜在腐蚀和大气污染的根源。燃料油在燃烧时,即使只有少量硫转变成二氧化硫,也会造成低温腐蚀,如果让这种气体在冷的设备金属表面凝结,就会生成腐蚀性硫酸。在燃烧时燃料油中的硫、钠和钒化合,会促使预热管、节油器和空气加热器的外表面生成玻璃状附着物。这种附着物会造成设备的高温腐蚀和降低设备的热效率。此外,燃烧含硫燃料油生成的二氧化硫,会造成大气污染。为了稠密工业区符合清洁空气标准,就要求有烟道气排放控制装置和硫洗涤工序。

脱硫是降低燃料油硫含量的措施之一。燃料油脱硫的主要方法是加氢精制,馏分燃料油通过加氢精制,可以脱除大部分的硫分。虽然残渣燃料油的加氢精制在技术上是可行的,由于太不经济,目前只有日本一些炼油厂这样做。设法降低酸在金属表面凝结也能减少硫对设备的腐蚀。其中一个是在低过量空气操作,另一个是保持设备的金属表面温度在露点以上,对防止硫的低温腐蚀有一定效果。然而,后者会降低热效率。此外,向烟道气中注氨或中和剂也是一种有效的方法,但是,按要求的浓度使用时,代价太昂贵。

1.7. 水分及机械杂质

燃料油的水分和机械杂质对大多数用户都很关注,也是需要经常检验的项目。水分和机械杂质的污染会导致过滤器和燃烧器出现故障,有时还会生成很难除去的乳化液。贮油箱的腐蚀也可能与底部的水分联系起来,这些水通常是从大气中的湿气凝聚起来的。

机械杂质是指悬浮或沉降的无机物:砂子、尘土、铁屑、盐类、催化剂粉末和纤维物质等。机械杂质都会累积在贮罐、过滤器滤网、输油设备或燃油机械部件上,如果进入燃烧器喷嘴,会堵塞喷孔,或使紧密接触的机械部件受磨损。

水分和机械杂质除了容易造成腐蚀和磨损外,还会促使燃料油变质,生成油泥。含水过多,也会造成炉膛熄火,所以必须限制燃料油的水分和机械杂质的含量。

1.8. 密 度

以往燃料油的密度主要用于炼油厂的操作控制,以及油品体积与重量的换算。密度也是计算燃料油比能的

必要参数。一定重量的燃料油,所放出的热量随其密度增大而减少,这是因为燃料油的碳氢比随密度增大而增大。相反,一定体积的燃料油,所放出的热量随其密度增大而增大。这是由于一定体积燃料油的重量随密度增大而增加,增加的重量燃烧时释放出的热量比比能减小引起的放出的热量减少要多,总的结果使一定体积的燃料油释放出的热量增加了。这对运输机具有重要意义,如船舶油舱的容积是固定的,在加满燃料油的前提下,使用密度大的燃料油比密度小的燃料油要释放更多的热量。从这一角度来看,燃料油的密度越大,航程就越远。同时密度大的燃料油价格也较便宜,所以船主在均衡燃料开支与维修开支后尽可能选用密度大的燃料油。

1973年的石油危机第一次敲响了石油资源枯竭的警钟。促进了世界石油深度加工的发展进程。燃料油逐渐向重质发展,使安定性变差,碳氢比越来越大,粘度和密度也越来越大,这对分离燃料油中的水分和杂质造成了困难。所以对易被水污染的船用燃料油来说,其规格中规定密度不大于 991 kg/m^3 ,以满足离心分离机分离水分和杂质的要求。

1.9. 比能

燃料油的比能是指单位重量燃料油完全燃烧时放出的热量。比能的测定是将燃料油试样放在氧弹中进行燃烧,然后根据一定重量的氧弹冷却水的温升,计算所放出的热量。该试验必需对试验装置进行精确标定,并严格按照规程操作。正确进行试验就能得到高度精确的结果。

用氧弹量热器测出的比能,是恒容总比能,或称总比能。它包括了燃烧所放出的热量和燃料油中氢燃烧时所生成的水蒸汽在冷凝时放出的热量。恒压净比能或净比能是总比能扣去生成的单位重量的水蒸汽在冷凝时放出的热量。

要考查烧油装置的热效率,就必须了解燃料油的比能。燃料油的比能可用 Cragoe 公式计算,用燃料油的密度计算,并对燃料油中的水分、硫含量和灰分进行修正,其结果能满足工程上的要求。燃料油的恒容总比能 Q_{gv} 和恒压净比能 Q_{np} 可用下列方程计算^[1,4]:

$$Q_{gv} = (52.190 \cdot 8.802 \rho^2 10^{-6}) [1 - 0.01(x + y + s)] + 9.420(0.01s), \text{ MJ/kg}$$

$$Q_{np} = (46.704 - 8.802 \rho^2 10^{-6} + 3.167 \rho 10^{-3}) [1 - 0.01(x + y + s)] + 0.01(9.420s - 2.449x), \text{ MJ/kg}$$

式中 ρ ——燃料油在 15°C 时的密度, kg/m^3 ;
 x ——水分, % (重量);
 y ——灰分, % (重量);
 s ——硫含量, % (重量)。

与实验技术测定比能相比,用公式计算比能是一个方便的方法,计算结果的精确度取决于密度、水分、灰分

和硫含量的测定精确度。因为这些特性的测定比用实验技术测定的比能要精密。公式中的系数取决于燃料本身的化学组成,随着炼油技术和原油的变化,这些系数应该随时修改。为了简便估计,按上述方程式绘制了估算燃料油比能的图1和图2。实际测定比能的费用很贵,也很费时。所以一般采用 Cragoe 经验公式计算比能。大多数燃料油规格中都不列比能,因为在生产过程中无法直接控制产品的比能。

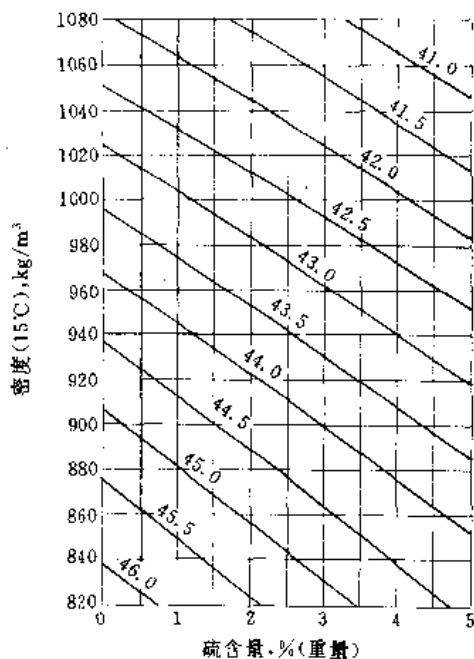


图1 燃料油的总比能 (Q_{gv}), MJ/kg

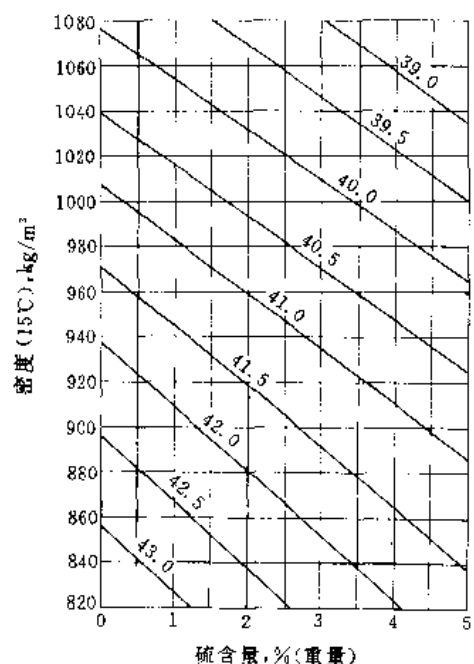


图2 燃料油的净比能 (Q_{np}), MJ/kg

1. 10. 安定性与相容性

燃料油的安定性是指燃料油抵制其组成发生变化的能力,包括生成胶状物或不溶物而分层或分相。贮油箱底部生成的蜡状油泥或沥青状沉淀物表示燃料油不安定。有许多因素会影响燃料油的安定性。其中包括原油产地、烃组成和炼油厂的加工方法。含有不饱和烃和催化裂化组分的燃料油与直馏燃料油相比,安定性较差。含有活性硫化物、氮和氧的化合物也会使燃料油不安定。

有许多因素会生成油泥或沉积物,如氧化、聚合和燃料油的生产方法等都能导致不溶性化合物的生成,最后沉降到油箱底部,形成油泥或沉淀物。在大型加热装置上使用残渣燃料油时,这种油泥或沉积物会堵塞冷过滤器、堵塞管道,造成燃烧困难。

燃料油的相容性是指不同产地或不同方法加工的两两种燃料油混合时,会产生油泥或沥青状沉淀物。但是这两种燃料油分别单独贮存和使用时,往往是安定的,不会分层或分相的。当这两种燃料油混合时,会生成大量的蜡状油泥或沥青状沉淀物。这说明这两种油料是不相容的。相容性好的燃料油,其沥青质在油中呈稳定的均相胶体体系(图 3)。有时因受热,或因不同基原油的残渣油和馏分油混合,而破坏了均相胶体体系,致使沥青质凝聚成团沉降出来,形成蜡状油泥或沥青状沉淀物。通常用同一原油生产的直馏燃料油是安定的,并且相容性也是好的。热裂化和减粘裂化生产的燃料油,它们本身也是安定的。但是,如果与直馏燃料油调合,就有可能发生不相容。

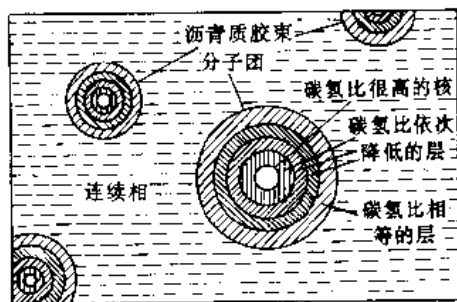


图 3 燃料油中沥青胶束形成均相胶体结构

2. 生产方法

燃料油的生产比较简单,主要是将各种渣油组分与轻柴油组分调合成符合粘度要求的和不同牌号的燃料油。实际上除了减粘裂化装置是专门为生产燃料油用的生产装置外,其他生产装置生产的渣油都是燃料油的调合组分。

2. 1. 常减压蒸馏

原油经脱盐脱水预处理后,先同蒸馏塔馏出的各种馏分换热,进入预分馏塔分出轻汽油。从预分馏塔底流出

的拔顶油用泵送入加热炉,加热到 $360\sim 370^{\circ}\text{C}$ 进入常压塔,塔顶分出汽油。常压塔一般有三至四个侧线,分别馏出煤油、轻柴油和重柴油。塔底流出常压渣油(图 4)。有时常压渣油可作为燃料油的组分,也可以进一步加热到 410°C 后进入减压塔。减压一线至四线馏出物是润滑油原料或催化裂化的原料油。减压塔底的渣油可作焦化、氧化沥青和减粘裂化的原料,也可直接作燃料油的调和组分(图 5)(见石油炼制)。

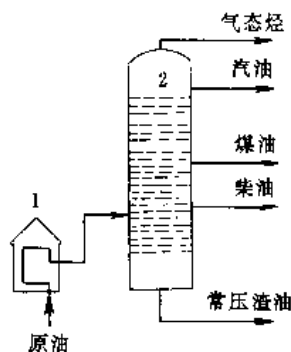


图 4 蒸馏

1—加热炉; 2—常压蒸馏塔

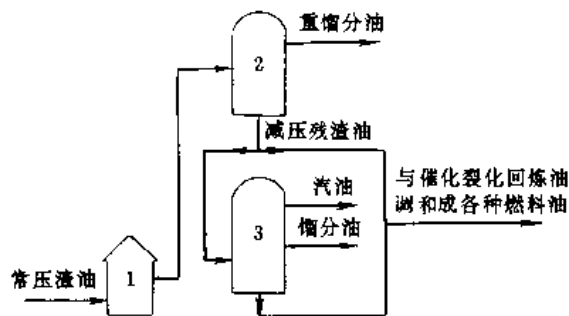


图 5 减粘裂化

1—加热炉; 2—减压蒸馏; 3—减粘裂化

2. 2. 热裂化

热裂化是第二次世界大战以前,把粘稠的常减压塔底的渣油转换成易挥发的轻质馏分油的工艺(见石油炼制)。一般是将常减压蒸馏渣油在加热炉加热到 $450\sim 500^{\circ}\text{C}$,送入反应塔,在 1.96MPa (20kgf/cm^2) 压力下停留一定时间,使其进行裂化反应。然后,反应物进入分馏塔,分出汽油和柴油,塔底流出裂化渣油(图 6)。裂化渣油可作为燃料油的调合组分。

由于催化裂化工艺的开发,可生产辛烷值较高的汽油。热裂化逐渐被催化裂化替代,现在它仅作为一种减粘裂化和延迟焦化技术而被保留下来。

2. 3. 催化裂化

催化裂化是 40 年代初出现的工艺,它是把减压蜡油或重油加热到 420°C 左右,进入到压力为 100kPa 、温度

为 500℃ 的反应器中,与 700℃ 的催化剂混合,进行反应。催化裂化反应后的产物,经分馏可得到汽油、柴油和气体烃(图 7)。催化裂化柴油含有较多的芳烃,十六烷值较低,一般只有 32~40,不能直接用作高速柴油机的燃料。但是它对残渣燃料油中的沥青质和胶质的溶解性较好,可作为降低残渣燃料油粘度的理想调和组分(见石油炼制)。

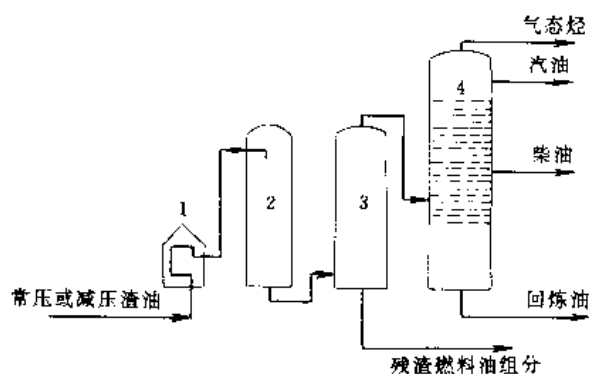


图 6 热裂化

1—加热炉; 2—反应塔; 3—闪蒸塔; 4—分馏塔

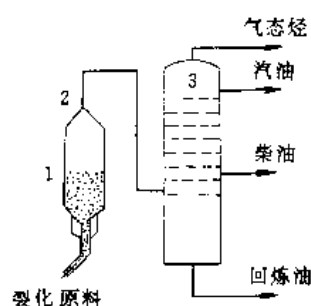


图 7 催化裂化

1—催化塔; 2—反应塔; 3—分馏塔

2.4. 减粘裂化

减粘裂化和热裂化所进行的反应基本相同,都是热裂化反应。但是减粘裂化反应较缓和,主要是渣油的轻度裂化,缩合反应很少。这工艺不能生产较多的轻质油,只能降低渣油的粘度和倾点。是目前用高粘度渣油生产燃料油的主要工艺(图 5)(见石油炼制)。

2.5. 渣油加氢脱硫

渣油是调配燃料油的主要组分。随着石油的大量开采和使用,原油中的硫含量越来越高,燃烧燃料油引起的大气污染问题也日益严重。渣油加氢脱硫是生产低硫燃料油的有效手段(见石油炼制)。生产低硫燃料油的渣油加氢脱硫有三种方法:

(1) 直接法 用含硫原油或常压渣油直接加氢

精制,生产硫含量低于 1% 的燃料油。

(2) 间接法 先将含硫的常压渣油经减压蒸馏取得的减压馏分油进行加氢精制,然后再与减压渣油调配成低硫燃料油。

(3) 中间法 把部分减压渣油经过脱沥青的脱沥青油和另一部分减压馏分油混合,一起进行加氢精制,然后与减压渣油调配成低硫燃料油。

3. 规格

3.1. 燃料油规格

燃料油的质量往往随其用途不同而有不同的要求,因此各国对燃料油按不同等级制定了通用的质量标准。实际上燃料油标准是一种很不严格的规范,只能作为生产、销售和消费者之间协议的共同基础,它把主要的燃料油粗略地分为几种,它并不确定哪一种燃料油对某个特定用途最为适合。它对油料的质量指标规定得很宽,以免限制可用油料的供应。虽然生产和销售者都同意这些标准,但是产品的质量往往高于规格限值,这意味着用户收到的燃料油质量比规格要好。所以对油料最起码的使用质量,用户还是有保障的。

美国材料试验协会制定的 ASTM D396 燃料油规格就是这一类标准的代表。这一规格已被美国商业部采用,并取名为商业标准 CS 12。其主要内容摘录于表 2。中国燃料油标准是石油化工业标准 SH 0356—92,见表 3。

由于船舶上使用的燃料油质量直接影响船舶的航运安全,航运界对船用燃料油有特殊的要求,如闪点、密度、钒和铝含量有特殊的规定。国际标准化组织(ISO)在 1987 年制定了船用燃料油标准 ISO 8217—1987,它包括 4 种馏分燃料油和 15 种残渣燃料油,具体质量指标见表 4、表 5。为了保证海上人命安全,国际海事组织(IMO)在 1974 年制定了“国际海上人命安全公约”,要求船用油料的闪点高于 60℃。以免机舱内的高温 and 通风不良,使油气与空气混合达到爆炸极限,而引起火灾。规定密度指标是为了保证能用离心分离机除掉燃料油中的水分。燃料油的密度跟水的密度接近时,就无法用离心分离机分离水分。控制钒含量是防止钒的腐蚀,船舶的流动性大,经常要在航行途中的港口添加燃料油,西半球原油生产的燃料油中钒含量很高,特别是用委内瑞拉原油生产的燃料油钒含量很高,会引起设备的高温腐蚀。有些炼油厂在生产船用燃料油时,往往用催化裂化澄清油与渣油进行调配,催化裂化澄清油含有大量芳烃,对渣油中的沥青质有较好的溶解能力。但是催化裂化澄清油中常带有催化剂粉末,其主要成分是硅酸铝,对柴油机汽缸有磨损作用。为了防止催化剂粉末对柴油机汽缸的不良影响,国际标准化组织正在考虑限制船用燃料油中硅酸铝催化剂粉末含量的标准化工作。

表 2 ASTM D 396 92 燃料油

燃 料 油 牌 号	1 号	2 号	4 号轻	4 号	5 号轻	5 号重	6 号
牌 号 说 明	馏分油(煤油型), 蒸发式燃烧器或其他需要这种油的燃烧器用	馏分油(柴油型), 一般家庭不需要1号油的取暖燃烧器用	在输送和使用过程中一般不要求预热		根据气候和设备可能要求预热	使用时需要预热, 在寒冷气候输送时也要预热	在输送和使用中都要求预热
闪点, C	≥ 38	38	38	55	55	55	60
水分和机械杂质, % 馏程, C	≥ 0.05	0.05	0.5	0.5	1.00	1.00	2.00
10%馏出温度	≥ 215						
90%馏出温度	≥ 288	282					
运动粘度, mm ² /s		388					
40 C	≥ 1.3	1.9	1.9	5.5			
100 C	≥ 2.1	3.4		24.0			
10%蒸余物残炭, % (重量)					5.0	9.0	15.0
灰分, % (重量)					8.9	14.9	50.0
硫含量, % (重量)	0.15	0.35					
铜片腐蚀, 级	0.50	0.50	0.05	0.10	0.15	0.15	
密度 (15 C), kg/m ³	3 级	3 级					
倾点, C	850	876	876				
	≥ -18	-6	-6	-6			

表 3 SH 0356 1992 重油

项 目	质 量 指 标				试验方法
	20号	60号	100号	200号	
恩氏粘度, °E					GB/T 265
80 C	≥ 5.0	11.0	15.6		
100 C				5.5~9.5	
闪点(开口), C	≥ 80	100	120	130	GB/T 267
凝点, C	≥ 15	20	26	36	GB/T 510
硫含量, % (重量)	≥ 1.0	1.5	2.5	3.0	GB/T 387
机械杂质, % (重量)	≥ 1.5	2.0		2.5	GB/T 511
水分, % (体积)	≥ 1.0	1.5		2.0	GB/T 260
灰分, % (重量)			0.3		GB/T 503

中国船用燃料油规格有中国石油化工行业标准 SINOPEC008 1987 船用内燃机燃料油规格, 见表 6。只列出了两个牌号, 它们都是残渣燃料油, 与 ISO—F—RMD15 相当。规格中定的水分和硫含量都优于 ISO—F—RMD15。

海军舰船用的燃料油有严格的规格, 表 7 列出了中国 GB 4629 1984 军舰用燃料油规格, 它的粘度等级相当于 ISO—F—RMA10。为了便于航行过程中从加油舰用输油软管补充燃料油, 规定了低温泵送粘度。从防火安全考虑, 除了控制燃料油的闪点外, 还增加了爆炸性要求。热安定性是评定燃料油在加热贮存条件下的变质情况。

中国燃气轮机用燃料油列于表 8, 它是中国石油化工行业推荐标准 SH/T 0047—1991 燃气轮机液体燃料。根据国际标准 ISO 8216.2 1986 的规定, 品种代号中的 D 表示馏分燃料油, R 表示残渣燃料油, S 表示固定的装置, M 表示船用, T 表示燃气轮机。

表 4 ISO 8217—1996 船用馏分燃料油规格

性 质	界限	牌 号 ISO—F—				试验方法
		DMX	DMA	DMB	DMC	
外观		目测				
密度 (15 C), kg/m ³	最大	890.0	900.0	920.0		ISO 3675
运动粘度 (40 C)	最小	1.40	1.50			ISO 3104
mm ² /s	最大	5.50	6.00	11.0	14.0	ISO 3104
闪点, C	最小	43	60	60	60	ISO 2719
上倾点, C	冬季最大		-6	0	0	ISO 3016
	夏季最大		0	6	6	
浊点, C	最大	-16				ISO 3015
硫分, % (重量)	最大	1.0	1.5	2.0	2.0	ISO 8754
十六烷值	最小	45	40	35		ISO 5165
10%蒸余物残炭, % (重量)	最大	0.20	0.30			ISO 10370
残炭, % (重量)	最大			0.30	2.5	
灰分, % (重量)	最大	0.01	0.01	0.01	0.05	ISO 6245
沉淀物, % (重量)	最大			0.07		ISO 3735
总实际沉淀物, % (重量)	最大				0.10	ISO 10307-1
水分, % (体积)	最大			0.3	0.3	ISO 3733
钒, mg/kg	最大				100	
铝+硅, mg/kg	最大				25	ISO 10478

表 5 ISO 8217 — 1996 船用残渣燃料油规格

性 质	界限	ISO—F—															试验方法
		RMA10	RMB10	RMC10	RMD15	RME25	RMF25	RMG35	RMH35	RMK35	RMH45	RMK45	RML45	RMH55	RMK55	RML55	
密度(15℃),kg/m ³	最大	975.0	991.0		985.0	991.0		991.0			1010.0	991.0	1010.0		991.0	1010.0	ISO 3675
运动粘度(100℃),mm/s	最大		10.0		15.0	25.0		35.0				45.0			55.0		ISO 3104
闪点,℃	最小		60		60	60		60				60			60		ISO 2719
上倾点,℃	最大	0	24		30	30		30				30			30		ISO 3016
	最大	6	24		30	30		30				30			30		
残炭,%(重量)	最大	10	14		14	15	20	18	22		22			22			ISO 10370
灰分,%(重量)	最大		0.10		0.10	0.10	0.15	0.15	0.20		0.20			0.20			ISO 6245
水分,%(体积)	最大		0.50		0.80	1.0	1.0		10			1.0			1.0		ISO 3733
硫分,%(重量)	最大		3.5		4.0	5.0	5.0		5.0			5.0			5.0		ISO 8754
钒,mg/kg	最大	150	300		350	200	500	300	600			600			600		
铝+硅,mg/kg	最大		80		80	80	80		80			80			80		ISO 10478
总潜在沉淀物,%(重量)	最大		0.10		0.10	0.10	0.10		0.10			0.10			0.10		ISO 10307-2

表 6 SINOPEC 008—1987 船用内燃机燃料油

项 目	质量指标		试验方法
	DF—600	DF—1000	
运动粘度, mm ² /s			GB/T 11137
100℃	≤ 13	17	
50℃	≤ 80	120	
闪点(开口), °C	≤ 80		GB/T 3536
倾点, °C	≤ 30		GB/T 3535
灰分, %(重量)	≤ 0.1		GB/T 508
硫含量, %(重量)	≤ 2.5		GB/T 387
水分, %(体积)	≤ 0.3		GB/T 260

表 7 GB 4629—1984 军舰用燃料油

项 目	质量指标	试验方法
运动粘度(50℃), mm ² /s	12~45	GB/T 11137
闪点(闭口), °C	≥ 80	GB/T 261
灰分, %(重量)	≤ 0.1	GB/T 508
残炭, %(重量)	≤ 实测	SH/T 0160
水分, %(体积)	≤ 0.5	GB/T 260
密度(20℃), kg/m ³	≤ 970	GB/T 1884
凝点, °C	≤ 0	GB/T 510
硫含量, %(重量)	≤ 0.8	GB/T 387
机械杂质, %(重量)	≤ 0.15	GB/T 511
水溶性酸或碱	无	GB/T 259
热值, kJ/kg	实测	GB/T 384
低温泵送粘度(9℃), Pa·s	≤ 1.2	SH/T 0249
爆炸性, %(体积)	≤ 50	SH/T 0183
热安定性	不次于 安定	SH/T 0250

燃料油中的钒、钠、钾和铅对燃气轮机的运转有重大影响,即使只有痕量的这些金属也会影响燃气轮机部件的寿命。一般炼油厂出来的产品中这些金属的含量是较

低的,往往是在储运过程中污染造成的。而且用户在使用前的预处理中要除掉大量杂质。所以燃气轮机燃料油规格中不直接控制这些痕量金属的含量。

3.2 燃料油牌号的选择

ASTM D 396 燃料油标准中对每个牌号的用途有简单的说明,这些说明对动力或燃烧工程技术人员选用哪个牌号最经济实用是不够的。虽然燃料油各牌号间有价格差别,只从低价格来选择燃料油牌号,不一定会有好的经济效果。这往往在寒冬时会遇到使用上的困难。必须从工程设备的各个方面和整个燃油系统的设计去考虑。下列因素对选择燃料油牌号是很有用的。

a. 根据燃料油的消耗量确定燃料油牌号。随着油消耗量的增大选用价格低的残渣燃料油是经济的。油消耗量低时,从操作观点来说,选用馏分燃料油就比较优越。特别是每天只消耗几十升燃料油时,要选用轻质馏分燃料油。

b. 残渣燃料油是巨大的能源,而且能够提供经济可靠的操作。然而,潜在的能源不一定实用,除非它能完好地输送和充分燃烧。重质燃料油要求预热,保温,设备庞大和较费力的操作和维护。

c. 必须对贮油箱中的残渣燃料油提供足够的热量,才能保证燃料油均匀地流入燃烧器。对地面贮油罐更需要考虑。

d. 高粘度燃料油必需预热,才能保证正常雾化,且要求保温。

e. 在有些设施中要用辅助的空气和蒸汽作为雾化和加热用。

燃料油牌号的选择应符合设备的设计,理解燃料油的特性对消除操作困难和提高总体操作效率是有帮助的。

表 8 SH/T 0047—1991 燃气轮机液体燃料

项 目	质量指标						试验方法
	F DSTO	F-DST 1 F-DMT 1	F-DST 2 F-DMT 2	F-DST 3 F-DMT 3	F-RST 3 F-RMT 3	F-DST 4 F-RMT 4	
闪点(闭口), °C	≥	38	38	55	60	66	GB/T 261
运动粘度, mm ² /s							GB/T 265
40℃		1.3~2.4	1.9~4.1	≥5.5		≥5.5	
50℃				≤638		≤638	
密度(20℃), kg/m ³	≤	847	873				GB/T 1884
90%馏出温度, °C	≤	288	365				GB/T 6536
倾点, °C	≤	-18	-6				GB/T 3535
水和沉淀物, %(体积)	≤	0.05		1.0		1.0	GB/T 6533
10%蒸余物残炭, %(重量)	≤	0.15	0.35				SH/T 0160
灰分, %(重量)	≤	0.01		0.03			GB/T 508
硫含量, %(重量)			商 定				GB/T 380

4. 贮存、运输及安全

4.1. 贮 运

燃料油的贮存和输送设备主要包括贮罐系统和运输工具。考虑燃料油装置的贮存容量的影响因素,包括燃料油的日消费量、油品交付的方法和次数、燃料油的交付费用、贮罐的投资费用、设备的维修费用、保险费用和当地有关贮存油量的限量或规定等。为了建成的燃油装置最经济有效,在初步设计时必须考虑上述因素。

燃料油可由水路、铁路、公路运输,有条件的情况下也可用管道输送。油品的交付费用往往受交付方法影响,交付的数量愈多,价钱就愈便宜,特别是用油船运送,能用远洋油轮或近海油轮可大量降低费用。贮油区与用户的距离也是影响交付费用的因素。应当选用最经济的运输方法。

为了流畅有效地泵送,燃料油的最高泵送粘度范围应在 $90 \sim 110 \text{ mm}^2/\text{s}$ 之间。燃料油的粘度随温度的降低而增加。例如 49°C 时粘度为 $66 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的燃料油,当油温降到 25°C 时,燃料油粘度就高达 $740 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。同样,在 50°C 时粘度为 $22 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的燃料油,当温度在 25°C 时,其粘度增加到 $150 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。因此,没有预热的残渣燃料油往往不能在常温下进行有效地输送,必需把燃料油加热,使其粘度降到 $90 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下。为了便于泵送,燃料油应加热到表 9 规定的温度范围输送。

表 9 燃料油的最低泵送温度

运动粘度 (100°C), mm^2/s	泵送温度 范围, $^\circ\text{C}$	运动粘度 (100°C), mm^2/s	泵送温度 范围, $^\circ\text{C}$
2.4	$-18 \sim -12$	16.2	$21 \sim 32$
4.5	$-15 \sim -4$	17.5	$27 \sim 38$
5.13	$-9 \sim 2$	20.8	$32 \sim 43$
6.38	$-1 \sim 10$	22.7	$35 \sim 46$
7.58	$2 \sim 13$	25.0	$38 \sim 49$
8.84	$7 \sim 18$	56.0	$43 \sim 54$
11.9	$13 \sim 24$	62.0	$46 \sim 57$
15.0	$16 \sim 27$	70.0	$49 \sim 60$

贮罐中燃料油的加热可用罐底的蒸汽加热盘管。油罐进行保温可以减少维持燃料油适当泵送温度所需要的蒸汽用量,节省能耗。是否需要保温,用多厚的保温层,都应该通过费用分析来确定。

燃料油长期贮存时应防止污染。一般从炼油厂出来的燃料油,由于贮存时间较短,一般不会受到污染。燃料油的污染是由机械杂质、水或罐底沉淀的淤渣引起的。盖严油罐的各开口,就可防止外来的污染。水可能的蒸盘管漏入或从大气中侵入的。要避免罐体渗漏、人孔要盖严、

防止加热蒸汽盘管损坏而把水漏入罐内。油罐中的水应该定期及时用泵抽出。油罐的加热不能超温,最好恒温控制,维持在能够顺利泵送的最低温度。

淤渣是由油中不安定的胶质、树脂和沥青质缓慢氧化生成的。长期受热或温度过高会加速淤渣的生成。贮存的时间愈长,生成的淤渣愈多。虽然淤渣可以燃烧,但是它会堵塞过滤器和燃烧器的喷嘴。应该避免不必要的长期贮存,以减少引起氧化的时间,降低淤渣的生成量。

市面上有各种防止油罐淤渣用的燃料油添加剂。它们的使用效果须视实际情况而定。因为残渣燃料油中没有任何改进剂所不能溶解的物质。在最好的情况下,使用添加剂也只能减少淤渣量,而不能消除淤渣。

4.2. 安全预防

一般残渣燃料油的闪点在 60°C 以上。可以认为,在常温下油罐着火的危险是不大的。但是燃料油加热到喷雾和燃烧所需的温度时,就有发生火灾危险的可能性。油温接近 104°C 时,很容易着火。在油加热器出口与燃烧器之间的区域需要严密注意。在这区域发生火灾危险的可能性最大,因为油的温度和压力都较高。在更换燃烧器时要预防喷嘴连接处发生漏油和滴油的情况。燃烧器都应安装自动切断装置,以便更换燃烧器时将油切断。有些燃烧器附有管线清扫,作为辅助安全措施,可在燃烧器和供油系统切断前把油全部从燃烧器中清扫干净。

4.3. 毒 性

燃料油主要是炼油厂从原油提取汽油、柴油和润滑油后剩余的黑色油状物,主要是高沸点烃类混合物和一些因分馏不完全而残留的挥发性烃类。

燃料油中含的沥青与焦油沥青不同,吡啶、萘等光感物质极少。不会发生接触燃料油引起的日光性皮炎。但是长期接触也可能导致皮肤损害。燃料油在高温下释放出挥发性气体可刺激皮肤和粘膜。此外,燃料油中含有一定量的杂环化合物和稠环芳烃,有的有致癌作用^[5]。所以工作场所应采取防护措施,保持良好通风,及时清洗污染的皮肤和衣物。

5. 燃料油的燃烧

5.1. 燃烧过程

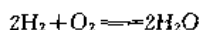
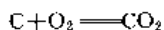
燃料油燃烧的三个因素:必须有足够的空气、燃料油必须分散在供给的空气中和必须有火源。燃料油燃烧时产生三种物理或化学过程:第一、燃料油汽化(从液体变成气体)。第二、燃料油的原有化合物在高温下裂化或结构重排生成新的烃类和氢气及炭。第三、燃料油燃烧时与氧生成二氧化碳、水蒸汽和痕量的其他燃烧产物,如:氮氧化物和硫氧化物等,同时放出热量。燃烧的完全与否取

表 10 燃料油密度和烟道气中最高 CO₂ 百分率的关系

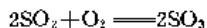
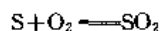
密度 (20℃) kg/m ³	最高 CO ₂ , %	密度 (20℃) kg/m ³	最高 CO ₂ , %	密度 (20℃) kg/m ³	最高 CO ₂ , %	密度 (20℃) kg/m ³	最高 CO ₂ , %
792	12.6	837	13.3	883	14.3	936	15.3
797	12.7	841	13.4	889	14.4	942	15.5
801	12.8	846	13.5	894	14.5	949	15.6
806	12.9	851	13.6	899	14.6	955	15.8
811	13.0	856	13.7	906	14.7	962	15.9
815	13.0	862	13.8	912	14.8	968	16.1
821	13.1	867	13.9	918	14.9	975	16.3
826	13.2	872	14.0	924	15.1	982	16.4
831	13.3	878	14.1	930	15.2	989	16.5

决于燃料油的雾化情况,就是燃料油液滴分散成细小颗粒或油雾,增加燃料油与空气接触的表面积,能与稍微过量的氧均匀混合。燃料油的雾化需要能量,可以由多种方式完成。

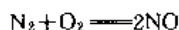
燃料油是由成百种烃类化合物组成的复杂混合物,如果忽略其中的少量硫、氮、氧等杂质,燃料油可看作是由碳和氢构成的。虽然燃烧过程很复杂,包括自由基反应。但是最简单的代表性反应如下:



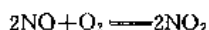
断开碳-氢键可获得能量是断开碳-碳键释放能量的四倍。这是氢含量高的液体燃料比固体燃料的比能要高的原因。燃料油中的硫化物在燃烧时转化为氧化物,主要是二氧化硫,也有少量转化成具有腐蚀性的三氧化硫。



断开含硫键获得的能量比断开碳或氢的键要少。理论上燃烧 1kg 燃料油需要大约含 3m³ 氧气的 15m³ 标准状态的空气。空气中有四分之三是氮,随氧一起进入系统,带走了大量热能。少量的氮在火焰温度下生成一氧化氮。



虽然这反应在高温下是可逆反应。但是燃烧的气体很快通过装置而冷却,总是含有几百 ppm 的一氧化氮生成。一氧化氮不活泼,是无毒无腐蚀性气体。在空气中慢慢与氧反应生成具有腐蚀性的二氧化氮。



燃烧效率的高低,还取决于空气供给量是否合适。为了在燃烧时不产生烟雾,大多数工业装置必须在过剩空气下燃烧,才能达到高的燃烧效率。通常过剩空气在 5~20%。高过需要的过剩空气可以使燃烧充分,但是大量热能会被超过需要的过剩空气带走,造成浪费,降低燃烧热

效率。使用的空气量通常由直接测定烟道气中的二氧化碳来确定的。在燃烧完全时,烟道气中的二氧化碳含量最高,空气量增加时,二氧化碳含量就下降。在理想或完全燃烧时,烟道气中的二氧化碳百分率称为“最高二氧化碳百分率”。此值对大多数正常运行的燃油装置来说,烟道气中的最高 CO₂ 应该是 12~17%,见表 10。给定燃烧装置的过剩空气量,可用测出的烟道气中的二氧化碳百分率与最高 CO₂% 对比求得。某些工业中,如玻璃制造业的熔炼炉燃烧产物受到原料反应放出的 CO₂ 或 O₂ 影响,就不能用此方法。在有些装备很好的大型工厂中,装有计氧计,可以在较低的过剩空气下燃烧,这样可以减少三氧化硫的生成。不仅提高了系统的热效率,也减少了设备的腐蚀。

雾化的燃料油颗粒与空气混合后,在 1400℃ 以上的燃烧区会部分气化,残余的燃料油中的沥青质形成几乎球形的中空煤胞^[6]。在 800℃ 左右的温度下,形成表面有细孔或砂眼与外界相通的煤胞,空气能自由进入中间,使煤胞能迅速完全燃烧。整个燃烧时间大约仅需半秒钟。由于煤胞中有充足的氧,就避免了黑烟的生成。只要有 0.5% 的燃料油燃烧不完全,就会造成令人讨厌的烟雾。这可用玻璃纤维过滤器收集烟道气的等动力试样,来测定烟度。

还有,燃料油中含有的痕量钒是一种催化剂,会加速煤胞的燃烧速度^[6]。

5.2 燃烧器

燃烧器的功能是将液体燃料变成气体,并将气体燃料与空气混合均匀。残渣燃料油必须用燃烧器,通过燃烧器将燃料油雾化并喷入炉膛。燃料油进入炉膛时,油滴呈悬浮状态。油滴在炉膛中受热,从表面层不断气化,直至所有液体全部气化为止。同时进入的空气与炉膛中的油气混合,在一定温度下连续不断地燃烧。

燃料油用的燃烧器型号很多,包括低压、高压空气雾化器,蒸汽雾化器,机械雾化器(它是一种油压雾化器),气和油混合器,长火焰和短火焰燃烧器,手工和自动控制

燃烧器和旋转杯式燃烧器等。

燃烧器主要应具有下列特性:油滴必须细小,细小的油滴比大油滴蒸发得更快更完全;油滴大小必须均匀,否则油滴蒸发不均衡,大油滴通过燃烧区后仍可能蒸发不完全;此外燃烧器还必须把油的质点在炉膛中均匀分布,否则油滴不能与空气充分混合,影响燃烧效率。

有些燃烧器适用于固定燃烧速率,可调节的范围很小。有些可在大范围内调节燃烧速率。空气和蒸汽雾化燃烧器可以燃烧多种牌号燃料油。而机械雾化燃烧器对粘度很敏感,只用于低粘度燃料油,或者高粘度燃料油经过预热,使粘度达到雾化要求,因为这种燃烧器是靠油压雾化的。为了使机械雾化燃烧器能正常雾化,必须使用比空气或蒸汽雾化燃烧器燃用的流动性更好的燃料油。旋转杯式燃烧器也一样,要求燃料油具有足够均匀的流动速度进入旋转的杯中,才能燃烧完全。

由燃料油消耗速率、燃烧室大小、燃料油牌号、操作设备和辅助能源,包括空气、蒸汽或电力等因素来选用燃烧器型号。反之,也可由燃烧器的型号和大小确定燃料油的牌号。在实际使用中燃烧器可能有很大的变化,而且它们都有自己的工作限度,一种型号的燃烧器不可能有效地燃用所有牌号的燃料油。更换燃烧器喷嘴可能在有些场合是需要的。在另外一些场合,整个雾化系统可能要改造。

6. 产量及用途

世界几个主要国家的燃料油产量见表11。

表11 几个主要国家的燃料油产量, 10kt/a¹⁾

国 别	1985年	1986年	1987年	1988年	1989年
中国	2641	2663	3123	3206	3203
美国	4783.3	4871.0	4854.5	5087.3	5221.0
加拿大	703.5	637.4	666.2	762.5	794.7
意大利	2193.5	2356.1	2343.7	2354.1	2325.3
日本	5665	5820	5475	5810	6155
联邦德国	1024.2	960	981	901.7	793.8
英国	1289.6	1252.3	1279.7	1249.5	1302.0
法国	1360.4	1302.1	1199.0	1162.5	1152.0

注:各国燃料油的统计基准不同,日本燃料油产量中包括馏分燃料油,而其他国家仅指残渣燃料油。

燃料油适用于各种不同的用途,粗略地可归纳为几个方面:生产蒸汽发电,集中供暖,工业加热过程,大型动力机具的能源和造气等。

6.1. 蒸汽锅炉燃料

蒸汽生产是燃料的最大消耗者,可使用多种燃料,包

括固体燃料、液体燃料及气体燃料。烧燃料油比固体燃料具有的优点是:操作方便、灵活性大、控制灵敏、劳动强度小及清洁。

大型水管式锅炉的效率很高,一般都燃用劣质煤粉。从经济上来看,没有必要把这种锅炉改成烧油的锅炉。但在较小的锅炉上,特别是不能燃用劣质煤粉燃料时,烧燃料油的炉子肯定有下列好处。

与烧固体燃料的锅炉相比,可以节省投资。由于取消了室内的磨粉机和煤库,这就节省了厂房的容积。燃料油的贮存和处理比较简单,缩小了燃料贮存所需的面积。由于投资降低了,相应的投资利息、折旧、保险费和税金等固定费用也降低了。取消了运煤运灰的劳动力,降低了操作费用。省去了磨粉机和加煤机的操作费用。还由于燃油设备比较简单,所以维修费用也低。煤堆和传送带不需要了,消除了灰尘飞扬。烧油的炉子很清洁。节省了烧湿的或冰冻的煤,熔化槽、筛煤车和振动槽等。烧燃料油的锅炉比烧煤锅炉对负荷的变化有更大的适应性,可以灵活改变负荷。

6.2. 工业用燃料

6.2.1. 钢铁工业

制成各种钢铁产品的原钢生产是由两个主要工序完成的:在高炉中熔炼铁矿石产生生铁;在平炉、转炉或电炉中把生铁炼成钢锭。最初,钢铁工业生产依赖煤及其副产品来满足其燃料要求,由于煤质的波动及来源不定,已逐渐用燃料油来满足冶炼时的辅助燃料。

(1) 炼焦炉 高炉操作需要的焦炭是煤在炼焦炉中干馏而成的。挥发性产物在480℃温度下逸出,留下的焦炭是主要产品,作为高炉的燃料。炼焦炉的热量可由高炉煤气或燃料油提供。

(2) 平炉 生铁所含的各种杂质是在平炉中除去的,用氧化的方法除去过多的锰、硅、磷和碳。硫是靠熔融的熔渣除去的。平炉是钢厂最大的燃料消耗者。一般使用燃料的种类很多,高炉气、焦炉气和焦炉煤焦油仅能满足平炉燃料需要量的20%。有时燃烧焦炉沥青能满足50%,其余的燃料需求于辅助燃料,例如发生炉煤气,燃料油,或者二者同时使用。由于发生炉煤气用的煤供应不足,而且使用燃料油比发生炉煤气经济而实用,燃料油正在取代发生炉煤气。

平炉操作可以分为熔融期和精炼期。各时期要求的火焰是不相同的。熔融期需高度辐射火焰,使生铁快速熔融。因为金属直接与火焰接触,容易被燃料污染,含硫量高的燃料油会对钢水产生加硫现象。而在精炼期需要低速光亮火焰,使燃烧产物覆盖在钢水上,以保持正常的余热温度。在精炼期钢水表面被熔渣覆盖,可以避免燃料及燃烧产物与钢水直接接触,防止钢水被燃料污染。

平炉按耐火砖衬里分酸性平炉和碱性平炉两类。在碱性平炉中,熔渣能脱去钢水中的硫,并且可与炉气互相换硫。当气体中含硫过高,能将硫转移给熔渣。这样,熔渣的脱硫能力将降低,必须补充更多的石灰石,使产品的硫含量达到要求的水平。在酸性平炉中,熔渣脱硫能力有限。在精炼期熔渣不能对钢水脱硫。在沸腾期,钢水直接接触炉气,能从燃烧产物中摄取硫,所以在酸性平炉中,燃料中的硫含量必须保持在可能的最低水平。

总之,燃料油中的硫在熔融期能影响钢铁产品的质量,降低产品的延展性。要求燃料油的硫含量在1.5% (重量) 以下。使用硫含量1.6% (重量) 以上的燃料油,会对钢成品产生加硫现象,但使用硫含量0.7% (重量) 以下的燃料油时,不发生上述现象。一般用硫含量1.3~1.5% (重量) 的燃料油是没有问题的。每当燃料油的硫含量增加1% (重量),会使钢成品的硫含量增加0.006~0.016%左右^[8]。通常残渣燃料油硫含量可高达2.5%,也能勉强用于平炉操作,但是须增加石灰石的用量和增加精炼时间以补偿使用高硫燃料油,并相应增加加工费用。所以在考虑使用高硫燃料油时,应对其他燃料或低硫燃料油的价格进行对比。

燃料油灰分中的碱金属盐能影响耐火砖衬里的使用期限。因此,某些钢厂对燃料油中的碱金属盐含量有要求。

烧燃料油最主要的优点是火焰的辐射特性好。图8是单位时间面积上传到冷体的辐射热与不同组成的油气火焰辐射距离的关系。所燃的气体是焦炉煤气,各种火焰在单位时间内的供热量都是相同的。由于油的增加,把最大辐射点从曲线的尾部移到头部,同时提高了整个火焰辐射热的传热效率(由于图中曲线所包的面积增加)。传热效率高可使平炉加料和熔融时间缩短,缩短生产周期,增加产量。当烧燃料油时,炉子的辐射损失也降低了,提高了平炉的热效率。

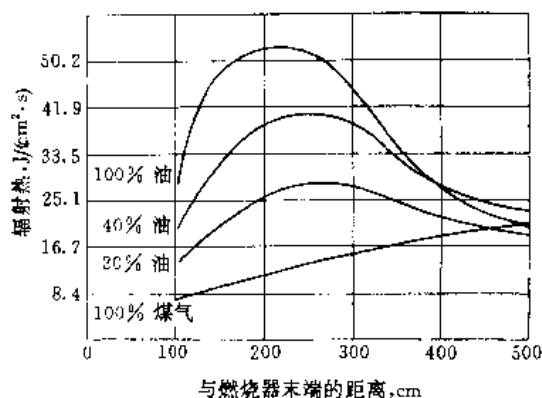


图8 不同燃料的辐射热

(3) 再热炉 再热炉用于制成品的生产,如锻件的加热。通常的板段及坯段加热炉和锻造炉等均属再

热炉。此外,也有用于钢铁产品的热处理,目的是对钢铁提供某些物理特性。一般根据使用要求,再热炉可分为间歇式和连续式两种。间歇式是把加热物体停留在炉中的固定位置,直至加热完毕。连续式再热炉具有传送机构,能使物体在移动状态下通过炉子。

再热炉对燃烧用的燃料无特殊要求,燃料的选用取决于燃料的可得性和其费用。残渣燃料油是应用于这方面的理想燃料。再热炉操作不必熔融金属,因此金属产品由于接触燃料油滴而产生的污染并不严重,被加热的产品摄取的硫为铁鳞所吸收,在进一步加工中铁鳞会除掉,所以燃料油中的硫不会影响产品的质量。铁鳞的性质取决于燃烧气的成分,为了使铁鳞硬而脆,以便易于除去,精确控制炉子压力、温度和燃料空气比是很重要的。除某些合金钢外,控制炉子废气含氧在1~1.5%,适合生成这种铁鳞。最关键的变数是炉温,为了保证炉温稳定,必须细心操作。

再热炉烧燃料油具有经济和实际的优越性。经济上的优点与平炉烧燃料油相同。较高的火焰辐射,缩短了炉子的加热时间,提高了炉子的生产能力。炉子的辐射和废气损失较低,提高了炉子的热效率。能更好的控制火焰和炉温,改善了产品质量。减轻了劳动强度,改善了工厂的清洁卫生条件。

6.2.2 陶瓷工业

陶瓷工业包括粘土及陶土制品的生产。两者的生产方法和原理相同,只是具体细节不同。各种陶瓷器皿,均须经过“烧坯”的基本煅烧过程,从粘土中除去水分,使其变成坚硬的产品。烧坯可分为三个阶段,窑温循序上升,直到烧成器皿所需的最高温度。开始缓慢加热,除去粘土中的水分,这阶段称为水熏期;在第二阶段随着窑温的升高,使所有的含碳物质氧化;最终还在高温下长期加热,形成要求的玻璃化程度。烧坯所需时间有长有短,因制品而异,有的几个小时就可完成,有的要长达数周之久。大多数陶瓷制品,表面需上釉,制品须浸釉和“烧釉”。烧釉的时间一般比烧坯要短。虽然制品已呈固态能承受较高的热应变,但还必须注意避免加热过速,以免损坏釉层。在烧釉阶段燃料油中的硫会侵入釉表面,造成釉表面硫污染,影响产品质量。生产高级瓷器时,应选用低硫燃料油。

陶瓷制品生产上,可以使用多种燃料,但是烧燃料油有许多优点。烧燃料油可以严格控制窑温,消除窑温的波动,使每窑烧成的时间缩短30%,减少每次烧成时间,就相应降低了燃料的消耗,同时也提高了制成品的产量。燃料油与固体燃料相比,没有灰渣,省去了处理固体燃料及排灰的费用。减少了来自燃料的灰尘,就能显著改善制品的质量。由于烧油设备的维护费用比烧固体燃料要低得多,可降低产品的成本。

6.2.3. 玻璃工业

燃料油在玻璃制造工业的使用日趋增加,主要原因是燃料油的质量稳定。虽然燃料油的单价比煤贵,然而生产玻璃的总燃料费是近似的。燃料油的比能高,烧1t燃料油相当于烧1.7~2t煤。此外烧燃料油可以产生优良的火焰辐射特性,具有较高的热传导,使熔融速度加快,增加玻璃窑的生产能力,从而可以提高产量。与烧煤气相比,省去了玻璃窑蓄热室周期性变换时造成的未燃烧燃料的损失。由于烟道气体积较小,从而降低了烟道气的热损失。而且烧油很方便,即使用人工操作,可以很快控制窑内的燃料流量。如果需要,也可采用自动控制,降低人工费用。能准确的控制火焰的方向、长短和形状,能防止火焰接触耐火砖,可维持较低的窑墙温度,延长耐火砖的使用期限。

玻璃工业烧燃料油的经验表明,只要烧油设备的安装和操作正常,燃料油中的硫不会进入产品。

6.3. 大功率中低速船用柴油机燃料

自1973年第一次石油危机以来,石油工业发生了巨大变化:一方面原油质量重质化。其次石油产品的需求结构也发生了变化,轻质油品需要量增加。迫使石油加工向深度发展。石油价格猛涨,上涨了近12倍,船舶营运成本中燃料费所占的比重越来越大,往往燃油开支占船舶运输成本的60%。为了降低燃油开支,廉价的重质燃料油在大功率中低速柴油机上的应用得到迅速发展。首先是重质燃料油的比能高,是一般煤炭的1.7倍,燃烧完全,几乎不留残渣,可以取消烧煤必需的煤舱及渣舱,和笨重的煤炭煤渣的输送系统。燃料油的装卸也比较简便,缩短在港口补充燃料的停留时间。利用船舶的底舱做燃料油舱,腾出的煤舱和灰渣舱可以增加运输货物的舱容和载重量,可降低运输成本。60年代末,中低速船用柴油机在燃用重质燃料油和提高可靠性方面取得了很大进展。因此在大型船舶上燃用廉价的重质燃料油迅猛增加。在大型低速柴油机上已可以燃用100℃时粘度35~55mm²/s的残渣燃料油(ISO-F--RMH 35~ISO-F--RMH 55)。大型低速柴油机的热效率很高,一般在40~45%。80年代初SULZER公司生产的RTA和MAN-B & W公司生产的L-MC型低速柴油机的热效率已高达50%。目前残渣燃料油已成为大功率中低速柴油机的理想燃料。

船用残渣燃料油的着火性是航运界关注的问题。最初是用典型的柴油发动机评定的。关键是发动机的操作条件,而燃料因素对着火性的影响较小。另外,大功率中低速柴油机的转速慢,循环期长,有充分的滞燃期,允许燃料油有较长的蒸发时间,燃烧室形状有利于重质燃料油完全燃烧。由于这原因船用残渣燃料油一般不规定着

火性质量指标。常用一些经验公式来估计残渣燃料油的着火性。其中有计算着火性指数(CII)^[9]和计算碳芳香度指数(CCAI)^[10]。

$$CII = (270.795 + 0.1038T) - 0.254565\rho + 23.708 \lg \lg (\gamma + 0.7)$$

$$CCAI = \rho - 81 - 141 \lg \lg (\gamma + 0.85) - 483 \lg [(T - 273)/323]$$

式中 γ ——在温度 T ℃时的运动粘度, mm²/s;

ρ ——在15℃时的密度, kg/m³。

一般船用燃料油的硫含量较高。为了防止硫对柴油机汽缸的腐蚀,可根据所用燃料油的硫含量,选用相应碱度的润滑油。使燃烧生成的酸性硫化物与润滑油中的碱性相中和,起到防止腐蚀柴油机的作用。随着国际上环境保护工作的深入发展,过去片面认为在海洋中燃烧高硫含量燃料油对大气污染作用不大,如ISO 8217船用残渣燃料油的硫含量高达3.5~5.0%(重量)。国际海事组织正在着手制定控制船舶的空气污染标准,严格限制船用燃料油的硫含量。

对船舶,燃料油的相容性是一个严重的问题。因为船舶的流动性大,不可能只在某一个港口加同一种燃料油。有时需要在航行途中的不同港口补充不同产地的燃料油,这就很容易发生要补充的燃料油与船上正在燃用的燃料油不相容。因此,船舶在补充燃料油时,必须谨慎,对补充的燃料油必须做安定性及相容性检验。万一发生两种燃料油不相容,就要及时采取措施,防止灾难性事故的发生。有许多方法评价燃料油的相容性,一般都不十分理想。美国材料与试验协会制定的ASTM D 4740残渣燃料油安定性及相容性试验方法^[11]是一个比较方便实用的方法,它可以在船上及时进行试验,所以得到了广泛采用。使用添加剂也能防止燃料油不相容引起的大量蜡状或沥青状沉淀,但是必须在两种不相容的燃料油混合前加入,否则没有效果。对防止沥青质凝聚常用的添加剂有脂肪酸铜或油酸铜等^[12]。

一般来说闪点是燃料油发生火灾危险性的有效指标,可是现有资料^[13,14]表明:盛有残渣燃料油的船舱内存在的可燃性条件与燃料油的闪点的关联性较差。即使贮存温度低于测定的闪点,船舱中残渣燃料油还是有潜在的可燃性混合气。所以在燃用残渣燃料油时,即使闪点合格,也不能疏忽大意。

有时船用燃料油中含有磨料状机械杂质,主要是从调合渣油用的催化裂化澄清油中挟带硅铝催化剂粉末,对柴油机有很大的危险性。国际标准化组织曾考虑用燃料油中的铝含量来控制催化剂粉末含量。但是构成催化剂粉末的铝和硅的比例各炼油厂间有很大差异。最近考虑用铝加硅的组合指标来控制,要求铝加硅含量小于80mg/kg。

6.4 燃气轮机燃料

燃气轮机是一种重要的动力装置。由于其重量较轻、体积小、启动迅速和可在缺少水的环境下使用等特点,所以在航空、船舶、电力和机车等部门得到了广泛使用。虽然燃气轮机使用的燃料比较广泛,包括天然气、石脑油、煤油、柴油和各种燃料油都能使用。但是由于燃气轮机的热效率较低,对燃料的要求也比较苛刻。燃气轮机动力装置的推广受到一定影响。80 年代对燃气轮机燃用重质燃料油和提高可靠性方面取得了进展,使燃气轮机在工业和船舶中的应用增添了新的活力。

燃料油中的痕量金属往往对燃气轮机的使用寿命是有害的。特别低的金属含量虽然可以减少维护工作,延长燃气轮机部件的寿命。但是这种燃料不是很贵,就是不易获得。实际上只能使用易得的含有一定金属含量的燃料油。钒、钠、钾及铅等金属是引起高温腐蚀的主要因素。为了减少高温腐蚀,控制操作温度非常重要,使燃料油中的灰分熔点正好在气体通过金属表面的最高温度之上。并对燃料油中的钒、钙、铅和钠加钾的含量都严格控制在 0.5% 以下。因为这些金属最后以不可燃的灰分沉积物留在燃气轮机的热气通道的金属表面。一方面会影响燃气轮机的操作性能,另外会引起金属表面的高温腐蚀。为了防止某些会沉积在高于 590℃ 操作的燃气轮机上的残渣物质的腐蚀潜力,对燃料油灰分的化学性质作附加控制是必要的。

金属温度比表面覆盖的灰分熔点高是造成热气通过金属表面腐蚀的主要条件。熔化的灰分能溶解屏蔽的氧化层,并侵入金属基质。而干燥的灰分可能是惰性的,或与覆盖的金属以很慢的速度相互作用。在燃烧的灰分中存在的不同化合物有不同的熔点,取决于灰分的化学组成和燃气轮机当地的环境。燃料中对腐蚀产生影响的主要金属元素是钠、钾、钒和铅。即使在燃料中只有很少量的腐蚀性污染物,也会产生灰分沉积。例如,燃用一种燃料油,每小时消耗 25t, 1mg/kg 燃料的灰分,这意味着每小时通过燃气轮机的灰分是 25g。

通常馏分燃料油在运输、装卸和贮存过程中由于盐水或汽油污染造成的总灰分是很少的。残渣燃料油(及原油)由于较高地保持着分散的水和固体,以及溶解的镍和钒的有机金属化合物,灰分含量较高。馏分燃料油的灰分含量通常小于 100mg/kg,典型的清洁燃料是 2~10mg/kg 之间。相反,每千克残渣燃料油可含有几百毫克的灰分。在实际使用中燃料油通常需要进行彻底的预处理,脱盐或使用含镁及硅的钒抑制添加剂。

可生成灰分的污染物也可能由燃气轮机的空气入口进入燃气轮机。特别是在船用和工业环境下,除非用适当的入口空气过滤器。这些空中的污染物本身或在燃烧中与燃料的灰分一起也会引起热金属部件的腐蚀。

在燃料油中总是会有钒、钠、钾和铅的污染物,它们在燃烧后会形成腐蚀性灰分。钒是作为油溶性有机金属化合物存在于原油中的,其浓度从小于 1mg/kg 变动到大于 100mg/kg,在很大程度上取决于原油的产地。在石油炼制过程中,钒会浓缩在残渣油中。没有经济的方法可把钒从原油或残渣油中除去,生产无钒的燃料油。在燃烧过程中,燃料油中的有机钒化合物转化成熔点为 675℃ 的五氧化钒。如果有钠存在,可生成熔点低于 535℃ 的钒酸钠。为了防止钒的高温腐蚀,可以向燃料中添加镁化物来提高灰分的熔点。过量的钠会对反应起反作用。所以要使镁添加剂有效,钠含量应越低越好。硅化合物起物理稀释作用,可减少钠-钒络合物的腐蚀作用。然而,使用添加剂会造成燃气轮机热气通道的非腐蚀性灰分的堵塞,并降低燃气轮机的出力。为了保持燃气轮机的操作性能,必须定期清理灰渣。

钠和钾是盐水的成分,是燃料油中的普通污染物。在盐水中钠的浓度是钾的几倍。两者都能形成高温腐蚀性灰分。在燃烧燃料油时,还能与硫生成熔点为 884℃ 的硫酸钠,引起硫腐蚀。

通常用沉降、离心分离、静电分离或凝聚过滤燃料油中的盐水来控制钠和钾引起的腐蚀。精心设计和操作贮存设施与适当的沉降时间相结合,有助于燃料油的净化,能有效地减少水溶性污染物的作用,并可以减少进一步的分离技术。已有报道含铬添加剂对防止钠的腐蚀作用有效。

燃气轮机馏分燃料油中的铅通常是由于运输和装卸过程中被含铅汽油或润滑油污染造成的。铅污染物是油溶性的,不能用清洗燃料来除去。在燃烧过程中,铅转化成氧化铅或硫酸铅。这些化合物的熔点还算高,但是在有少量钠存在时,会降低灰分的熔点,其熔点大致是 600℃。在运输装卸和贮存期间严格操作是避免铅污染的最好方法。有报道用含铬和镁的添加剂来提高含铅燃料的熔点,取得了一些成果。

在燃料油中有时还会有镍、锌和砷等金属,会与其他金属形成低共熔混合物,从而引起腐蚀。

在燃气轮机用的燃料油中的所有有害元素的含量应该尽可能低。灰分含量对这些元素的腐蚀效果也有很大影响。每千克燃料油中 1mg 钠和 1mg 钒的效果可能有不同的含义,这取决于总的灰分含量。可用表 12 中的实际结果说明。

A 燃料油对燃气轮机有腐蚀,而 B 燃料油是可接受的,不管它们有着相同的钠和钒含量。可以用添加剂将 A 燃料油的灰分效应转变成 B 燃料油的灰分效应,使变成 90mg/kg 惰性的或高熔点的灰分。高熔点灰分可能是无害的,但是堵塞性灰分沉积物的累积会妨碍叶片的效率,并减小通过截面,降低出力和增加燃料消耗。形成堵塞性沉积物的速率是许多因素的函数。例如,燃料的总灰分和

组成,颗粒俘获率,燃气轮机的操作温度、设计和尺寸等。

表 12 灰分含量对腐蚀的影响

项 目	A 燃料油	B 燃料油
钠含量,mg/kg	1	1
钒含量,mg/kg	1	1
灰分含量,mg/kg	10	100
钠+钒在总灰分中的百分率,%(重量)	20	2
对灰分熔点的影响	大	小

添加剂的复合,如镁加硅,可有效地降低堵塞速率。使用高灰分燃料油会引起堵塞,应该定期从燃气轮机热气通道除灰。从腐蚀的观点看,燃料油中的钙是无害的。事实上它起抑制钒的腐蚀作用。然而,钙会生成又硬又粘的沉积物,即使用水也难以除去。燃料油清洗系统可有效地减少钙污染量。

燃料油灰分的评价应提供两方面的情况。在燃料燃烧期间形成的灰分量和这些灰分的潜在腐蚀性。总灰分量的测定是在实验室细心燃烧一定体积的燃料,并称量燃烧残余物的残渣。评定灰分的潜在腐蚀性,第一种是测定燃料中的痕量金属元素含量。第二种是测定实验室燃料灰分的熔点。根据与燃气轮机操作经验的相关性,燃气轮机制造商规定对痕量金属含量的限值或灰分熔点。两种灰分的评定方法没有确定的关系,因为在燃气轮机给定点的灰分沉积物与燃气轮机外的实验室生成的灰分组成可能不相同,在燃料中存在的灰分元素可能不以相同的比例沉积在燃气轮机中。燃气轮机沉积物的组成可能在不同部位是不同的,并且沉积物可能不是同种的。

所有石油燃料中多少存在着硫。有些地区由于环境要求,燃料油中的硫分受到限制,硫化物在燃烧过程中转变成硫的氧化物,污染环境。这些物质也会腐蚀与燃气轮机串联的金属表面温度低于硫露点的热气排放设备。为了避免这种低温腐蚀,通常保持金属表面的最低温度在露点以上。这时硫的氧化物本身不会对燃气轮机的热部件产生腐蚀。但是它们会与燃料油中的痕量碱金属化合成能在高温下参与腐蚀金属的硫酸盐。所以控制燃气轮机燃料油中的硫分也是很必要的。

6.5. 燃料油造气

6.5.1. 城市煤气

用燃料油做原料造气的方法比用煤造气需要的投资低得多,因此用燃料油造气已日趋普遍。生产煤气的有效方法通常可分为三种:(1)热裂法;(2)催化法;(3)部分氧化法。几种有效的方法列于表 13。在欧洲特别对比

能 18.6kJ/m^3 的煤气感兴趣,可用不同原料生产这种煤气的观点来考虑这些方法。

(1) 热裂法 热裂法能用从天然气到残渣燃料油作为原料来生产 18.6kJ/m^3 的煤气。所有热裂法都是循环操作的,借助储藏在花墙内热能作为裂化热。燃烧时将沉积在花墙上的积炭和焦油烧掉。

用轻质原料(甲烷或石脑油)在 1432C 的温度下生成的焦炭和焦油不多。在这个温度下用水蒸气进行重整,可防止焦炭的沉积。Koppers Hasche Reformer 是这种方法的例子。

表 13 用烃类制造城市煤气的几种方法

方 法	原 料		
	丙烷	石脑油	燃料油
热裂法			
Hall			✓
Pacific Coast (双壳)			✓
Pacific Coast New (Jones)			✓
Semet Solvay			✓
Thermoform Pyrolytic Cracking			✓
Gasmaco			✓
Koppers Hasche Reformer	✓	✓	✓
Koppers Essen	✓		✓
催化法			
UGI-CCR	✓	✓	✓
Segas		✓	✓
Onia-Gegi		✓	✓
Girdler	✓		
Hercules	✓		
表面燃烧	✓		
气化工协会	✓	✓	
流体化		✓	✓
部分氧化法			
Dent	✓		✓
Dayton	✓		
Texaco HRI	✓		✓
Koppers Totzek		✓	✓
Koppers Hasche	✓		

用残渣燃料油的热裂法生产 18.6kJ/m^3 的煤气时,容易生成大量的炭黑和焦油。提高温度促进水蒸气重整不能减少焦炭和焦油的生成。这是沥青和芳香烃不与水蒸汽作用,而有助于焦炭和焦油的生成。需要很大的焦油和炭黑回收装置,并且气化装置的设计必须能防止积焦。气化效率相当低(45~55%)。用残渣燃料油做原料采用热裂法造气的例子是美国太平洋沿岸方法,其温度在 $871\sim 1093\text{C}$ 。

(2) 催化法 催化法也可使用从天然气到残渣燃料油来生产 18.6kJ/m^3 的煤气。催化剂能加速水蒸气重整

反应,即使温度低到 760℃时,仍可以进行大量的水蒸汽重整反应。常用的是下列两种催化方法。

a. 连续催化法 这方法是外部加热盛装催化剂的管子来气化甲烷、液化气、丁烷及石脑油。为了减少积炭,管子出口气体中甲烷应减到最少。所以它的比能低于 18.6kJ/m³,必须增碳来生产城市煤气。由于积炭,用重质原料来连续操作是不可能的。这种方法的例子是 Girdler 法和表面燃烧法。

b. 循环催化法 残渣燃料油和轻质原料都可以用于循环催化法。催化剂对水蒸汽与沥青和芳香烃的裂化中间产物的作用具有特殊效用。表现为比同一原料用热裂法所生成的焦油和焦炭要少些,沉积在气化反应器中的焦炭能被烧掉。硫含量和灰分含量高的残渣燃料油容易使催化剂中毒。这种方法的例子有:UGI-CCR、Onia-Gegi 和 Segas 法。

(3) 部分氧化法 在空气或氧气存在下气化碳氢化合物,水蒸汽重整可以用,也可以不用。如果用空气,生成城市煤气的密度约为 1.0g/cm³。欧洲城市煤气要求低密度,必须用氧气,并且需要水蒸汽重整。部分氧化法的例子有:Dayton、Koppers Hasche、Texaco HRI 和 Dent 法。

6.5.2. 水煤气增碳

水煤气增碳是燃料油在煤气制造上最早的应用。图 9 是标准三壳水煤气装置。

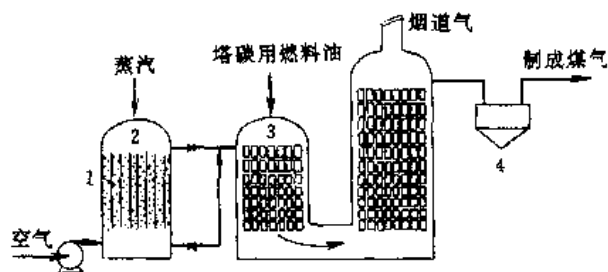


图 9 标准三壳水煤气装置

1—燃料床；2—发生炉；3—增碳炉；4—洗气槽

利用增碳器可把水煤气的热值从 11.17kJ/m³ 左右增加到 20.49kJ/m³ 左右。在本世纪初增碳的原料用的是柴油。为了使用重质燃料油,删去了难以清理炭沉积的增碳器中的花墙,并直接向发生炉顶和空间喷入部分燃料油,约总油量的 50% 左右。用含碳量高的燃料油时,需要把喷入发生炉的油减少到 25%。使用这种重质燃料油时,采用适当的喷油温度和压力是很重要的。一般用 1.37MPa (14kgf/cm²) 的压力和 93~121℃ 以上的温度,增碳器使用蒸汽雾化喷嘴,而发生炉上用莲蓬式喷嘴。燃料油的残炭值是影响操作周期的主要因素。残炭值高,会

使增碳器及管道内形成炭沉积。用残炭为 14% 的燃料油来进行增碳,很快就形成炭沉积,每开工 3 天就要停炉清理 1 次。所以一般用残炭为 5~6% 的燃料油做原料,加上适当的操作,如采用反鼓风可以避免容器内的炭沉积,并且可以减少焦油乳化问题。

参考文献

- [1] ISO 4261:1993 Petroleum products-Fuels(class F)-Specification of Gas Turbine Fuels for Industrial and Marine Applications.
- [2] George, V. Dyroff (ed.), "Manual on Significance of Tests for Petroleum Products", 5th ed., p. 104, ASTM, Baltimore, 1989.
- [3] Пушков, П. Г. и др., "Технические Нормы на нефтепродукты", Гостолитнефтеиздат, Москва, 1955.
- [4] ISO 8217:1987 Petroleum Products-Fuels(class F)-Specification of Marine Fuels.
- [5] 曹炳炎主编,《石油化工毒物手册》,14~15,146页,中国劳动出版社,北京,1992年。
- [6] Boddy, J. H., in Hobson, G. D. (ed.), "Modern Petroleum Technology", John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [7] 阎三忠,《中国石油化工总公司年鉴》,中国石化出版社,北京,1991年。
- [8] 欧风编著,《石油产品应用技术》,116页,石油工业出版社,北京,1983年。
- [9] Barnes, G. K., Liddy, J. P., Marshall, E. G., "The Ignition Quality of Residual Fuels", CIMAC, p. 25, Warsaw, June, 1987.
- [10] Newbery, P. J., Davies, T. A. C., Chomse, K. M., "Heavier Residual Fuels for Marine Diesel Engines", 6th International Motorship Conference, London, March, 1984.
- [11] ASTM D 4740-92 Test Method for Stability and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test.
- [12] 林世雄主编,《石油炼油工程》,第2版,上册,169页,石油工业出版社,北京,1988年。
- [13] "The Flammability Hazards Associated with the Handling, Storage and Carriage of Residual Fuel Oil", Published by The Oil Companies International Marine Forum, December, 1989.
- [14] "International Safety Guide for Oil Tankers and Terminals", Published by The International Chamber of Shipping.

基本参考文献

1. Francis, W., "Fuels and Fuel Technology", vol. 2, Pergman Press, Oxford, England, 1965.
2. "Modern Petroleum Technology", 3rd ed., Institute of Petroleum, London, England, 1962.

-
3. Guthrie, V. B. (ed.), "Petroleum Products Handbook", McGraw-Hill, New York, 1960.
 4. Paul F. Schmidt, "Fuel Oil Manual", 4th ed., Industrial Press Inc., 1985.

ranshaolu

燃烧炉 Furnaces; Fuel-Fired

钱家麟 石油大学(北京)

1. 组成和类型.....	324	10.1. UGI 煤气化炉	335
2. 燃料.....	325	10.2. 鲁奇煤气化炉	335
3. 燃烧计算.....	325	10.3. 温克勒煤气化炉	335
3.1. 物料平衡计算.....	325	10.4. K-T 煤气化炉	335
3.1.1. 理论与实际空气用量.....	325	10.5. 德士古煤气化炉	336
3.1.2. 过剩空气系数的选定.....	325	11. 矿石流化焙烧炉	336
3.1.3. 燃烧产物(烟气)的计算.....	325	12. 冶金工业用炉	337
3.2. 热平衡计算.....	325	12.1. 焦炉	337
3.3. 燃烧炉的热效率.....	327	12.2. 冶金炉	337
4. 传热的基本计算.....	327	13. 机械工业用炉	337
4.1. 辐射室传热计算.....	327	13.1. 锻造加热炉	337
4.2. 辐射管表面热强度.....	327	13.2. 热处理炉	337
4.3. 对流室传热计算.....	328	14. 建材工业窑炉	338
5. 管式炉.....	328	14.1. 构成	338
5.1. 构成.....	328	14.2. 分类	338
5.2. 型式.....	328	15. 锅炉	339
5.2.1. 直立圆筒形(圆筒炉).....	328	15.1. 构成	339
5.2.2. 箱式炉和斜顶炉.....	330	15.2. 分类	339
5.2.3. 立式炉-卧管-水平燃烧式	330	15.2.1. 水管锅炉、火管锅炉.....	339
5.2.4. 立式炉-卧管-垂直燃烧式(底烧式)	330	15.2.2. 自然循环锅炉、强制循环锅炉和贯流 锅炉	339
5.2.5. 立式炉-立管-垂直燃烧式	331	15.2.3. 层燃炉、悬浮燃烧锅炉、流化燃烧锅炉	339
5.2.6. 立式炉-立管-水平燃烧式	331	15.2.4. 低压锅炉、中压锅炉、高压锅炉	339
5.2.7. 立式炉-立管-特殊燃烧式	331	15.2.5. 电站锅炉、工业锅炉、机车锅炉、民 用锅炉	340
5.2.8. 立式炉-卧管-特殊燃烧式	332	15.3. 中国锅炉的容量与参数系列	340
6. 热载体炉.....	332	15.3.1. 工业锅炉的容量、参数系列.....	340
6.1. 热载体加热炉.....	333	15.3.2. 电站锅炉的容量、参数系列.....	340
6.2. 热载体锅炉.....	333	16. 燃烧炉炉墙结构和材料	341
7. 烃类裂解炉.....	333	16.1. 炉墙结构	341
7.1. 蓄热式裂解炉.....	333	16.2. 耐火材料与隔热材料	341
7.2. 砂子裂解炉.....	333	16.3. 金属管材	342
7.3. 管式裂解炉.....	333	16.3.1. 钢管	342
8. 烃类蒸汽转化炉.....	334	16.3.2. 金属部件、配件.....	342
8.1. 顶部烧嘴炉.....	334	17. 燃烧炉发展方向	342
8.2. 侧壁烧嘴炉.....	334	17.1. 提高热效率、节约能源.....	342
9. 烃类部分氧化炉.....	334		
10. 煤气化炉.....	334		

17.2.	污染防治	342
17.3.	连续化、大型化	342

17.4.	采用新工艺技术	342
参考文献		343

燃烧炉是一种加热设备,利用燃料燃烧形成的高温火焰、烟气间接或直接地对物料进行加热,或在加热过程中,同时发生化学反应。燃烧炉广泛地应用于化工、炼油、冶金、建材、轻工和纺织等工业。某些直接加热物料的燃烧炉,有时也称为窑或窑炉,锅炉也属燃烧炉。

1. 组成和类型

燃烧炉一般由燃烧器、燃烧室、余热回收室、通风装置等四部分组成。对于间接加热的燃烧炉,燃烧室即炉膛,亦称辐射室,高温火焰和烟气主要以辐射传热形式加热物料。余热回收室亦称对流室,利用烟气的余热,以

对流传热的形式预热物料或加热空气、水、水蒸气”。通风装置可以是自然通风或(和)强制通风。自然通风是利用烟囱的抽力进行通风,以克服烟气通过辐射室、对流室等各部分的阻力;强制通风有鼓风和引风,鼓风是使用鼓风机将空气鼓入燃烧器(或先经对流室预热空气);引风是在烟囱底部加上引风机,增加抽力来抽出烟气,以补充烟囱的自然通风之不足。在某些情况下,为了调节炉膛压力 and 正常操作,同时采用鼓风和引风,称平衡通风。

按燃烧炉的形式、用途及其加热物料的状态和种类对炉子进行的分类见表1^[1,2]。国内外一些涉及燃烧炉的手册和专著值得参考^[3~13]。

表1 燃烧炉各种类型并举例

序号	炉 型	类 别	举 例
1	加热流体型	釜式炉 火管锅炉 水管锅炉 管式炉	焦油蒸馏釜 ^[9] 、精苯蒸馏釜 ^[9] 工业火管锅炉 ^[6] 、热载体锅炉 ^[1] 炉排式水管锅炉 ^[6] 、粉煤燃烧锅炉 ^[6] 炼油管式加热炉 ^[3] 、烃类裂解管式炉 ^[3] 、烃类蒸汽转化管式炉 ^[3] 、焦油管式加热炉 ^[3] 、加热气体的各种管式炉(H_2 、 N_2 、 O_2 等)
2	熔融固体型	反射炉型 平炉型 转炉型	硅酸钠制造炉 炼钢用平炉(可副产磷肥) ^[4,6] 氧气顶吹炼钢炉(可副产磷肥) ^[4,6]
3	直接加热固体型	连续加热炉 隧道式窑炉 间歇加热炉	钢材连续加热炉 陶瓷、耐火材料烧成炉 耐火物倒焰烧制炉,红丹、黄丹烧制炉,金属热处理炉
4	间接加热固体型	马弗炉 直立式炉	珐琅烧制炉 焦炉 ^[9]
5	回转炉型	内热式回转炉 外热式回转炉	耐火材料煅烧炉,水泥焙烧炉,硫化钠烧制炉,脱氟磷肥制造炉,氢氧化铝焙烧炉 吸附剂再生炉
6	移动层炉型	发生炉型 熔矿炉型 竖式煅烧窑型	煤气发生炉 ^[10] 、水煤气发生炉 ^[10] 、加压煤气发生炉 ^[10] 、油页岩干馏炉 ^[11] 钙镁磷肥高炉,炼铁高炉 石灰烧制窑,耐火材料煅烧窑
7	流化床炉型 (沸腾炉型)	流化床反应炉 流化床锅炉	硫铁矿沸腾焙烧炉,锌精矿沸腾焙烧炉,温克勒煤气化炉,石油裂解砂子炉 煤流化燃烧锅炉,煤压力流化燃烧锅炉
8	蓄热式炉型		乌尔夫高温裂解炉,蓄热式裂解炉
9	气流反应炉型		科柏斯-托切克粉煤气化炉 ^[10] 、重油加压汽化炉,硫黄焚烧炉,天然气部分燃烧制乙炔炉 ^[12] 、天然气制炭黑炉 ^[13] 、重油制炭黑炉 ^[13] 、烧嘴燃烧式废料焚烧炉

2. 燃 料

燃料按形态可分为气体燃料、液体燃料和固体燃料, 气体燃料主要有天然气、煤气、炼厂气等; 液体燃料主要是石油炼制后的各组分; 固体燃料主要有烟煤、无烟煤、褐煤、泥煤和焦炭。

燃料油、燃料气或油气联用作为燃烧炉的热源, 在燃料贮运、操作和燃烧炉的结构、生产效率等方面有较多的优越性, 其质量必须遵循有关的国家标准或行业标准^[1], 但考虑到具体的资源情况, 采用固体燃料仍占有相当大的比重。中国煤的资源丰富, 产量占一次能源(煤、石油、天然气)的 70% 以上。因此有关方面规定, 工业锅炉、电站锅炉一般应以煤为燃料, 并鼓励燃烧炉以煤作为燃料。美国、欧洲的电站锅炉也大都以煤为燃料, 日本则以进口重油, 甚至液化天然气为电站的燃料。以煤为燃料的工艺用炉, 其效率常常比以油品、天然气为燃料(兼作原料)的低, 且煤燃烧后放出的烟尘、 SO_2 、 NO_x 等较以天然气和油品为燃料的多很多倍, 对环境污染严重, 必须加以治理, 这方面的投资也很大。因此, 也有一些燃烧炉是以固体燃料作为一次能源生产出煤气作为燃烧炉的燃料, 表 2 为固、液、气体燃料的优缺点比较。

表 2 燃烧炉系用固、液、气体的比较

项目	固体燃料	燃料油	发生炉煤气	水煤气	焦炉气	天然气
热值 kcal/kg	1000~5000	9700~10300	约 1300	3300~3500	7800~8600	8000~9000
燃烧炉的设备能力	较低	较高		较	高	
环境污染情况	较严重	介于固体、气体燃料之间		较	好	
燃料的贮运投资运转费用	较高	较低		较	低	

注: 1kcal/kg=4.1868kJ/kg。

对固体燃料、液体和气体燃料的性能参数可见煤、煤的焦化、煤的气化、燃料油、石油、石油炼制、天然气等条目。

为保证燃料燃烧的结果, 需要采用燃烧器(又称喷嘴)。它包括燃料喷头, 调风器及燃烧道三个部分, 又分为气体燃烧器, 油燃烧器, 油-气联合燃烧器和粉煤燃料器。燃烧器的任务是将燃料喷散成雾状小滴, 被加热蒸发再燃烧, 用水蒸汽使液体燃料的雾化效果最好。有关燃烧器的内容可参见喷嘴技术。

3. 燃烧计算

3.1. 物料平衡计算

3.1.1. 理论与实际空气用量

单位燃料中各组分完全燃烧时理论计算所需要的空气量, 称为理论空气量, 固体及液体燃料燃烧时理论空气量是其所含元素 C、H、S、O 完全燃烧时所需空气量的总和; 气体燃料燃烧时的理论空气量通常包括 H_2 、CO、 H_2S 、 C_mH_n 等组分含量完全燃烧时所需空气量的总和; 关于这方面的计算方法参见有关参考文献 [1, 3]。

为保证燃料燃烧完全, 燃烧时实际供给的空气量比计算的理论空气量为多。实际空气量与理论空气量之比称为过剩空气系数 α 。

3.1.2. 过剩空气系数的选定

α 选取太大, 则进入的 N_2 增加, 多余的 O_2 增加, 导致烟量增加, 炉膛温度较低, 辐射传热能力差, 且由于烟量增加, 所带出的热量增加, 降低了炉子热效率; α 值太小, 则燃料燃烧不完全而损失热量。通常对于管式加热炉、反应炉, 对液体燃料, α 选用 1.2~1.4, 对气体燃料, 当有焰燃烧时, α 为 1.1~1.25, 当无焰燃烧时, 为 1.05~1.10^[1]。对于烧煤的煤粉锅炉, $\alpha=1.15\sim1.35$, 层燃锅炉, $\alpha=1.3\sim1.5$; 烧重油的锅炉, $\alpha=1.03\sim1.10$; 烧气的锅炉, $\alpha=1.05\sim1.10$ ^[6]。

3.1.3. 燃烧产物(烟气)的计算

燃料完全燃烧时生成 CO_2 、 H_2O 、 SO_2 及微量的 NO_x (NO 、 NO_2), 还有 N_2 及剩余的 O_2 。当燃烧不完全时还生成 CO 和炭尘。工程上计算燃烧产物(烟气)时通常按完全燃烧时进行, NO 略去不计。固体、液体、气体燃料燃烧时其生成的烟量分别按固体、液体燃料的元素分析和气体燃料的组成分析为基础加以计算, 再加上 N_2 和剩余的 O_2 , 当燃烧重油采用水蒸气作雾化剂时则应加上水蒸气量, 具体计算方法见参考文献 [1]。一般雾化剂用量为燃料油的 20~50%。

烟气的组成通常用烟气分析仪测得, 根据烟气中 O_2 、 N_2 、CO、 H_2 、 CH_4 的含量可推算燃烧时的过剩空气系数 α , 见参考文献 [1]。根据燃料的低位热值和过剩空气系数还可利用有关图表查到固体、液体、气体燃料燃烧时生成的烟量^[1]。

3.2. 热平衡计算

关于炉子系统的热平衡计算, 输入热量应包括: 以单位重量燃料计, 其低位热值, 显热, 空气的显热, 以及可能的雾化蒸汽的显热。其中燃料的发热值是最主要的。输

出热量应包括炉内被加热物料所吸收的热量, 出炉烟气显热, 燃料不完全燃烧的热损, 以及炉壁散热等; 固体燃料燃烧时还应包括灰渣排放的显热损失。设计计算炉子热平衡时, 基准温度可取 15.6℃, 现场测算时, 可取环

境温度。

炉壁对大气的热损一般都是估计的: 小型管式炉约 5%, 大型管式炉约 2%^[1], 锅炉约 0.2~4.0%^[6]。关于燃料的不完全燃烧热损, 可从烟道气中 CO 含量和烧煤

表 3 各种燃烧炉的热效率, %

炉型	类别	窑炉名称	热效率	热效率算法 (单位重量燃料计)
加热流体型	锅炉	小型锅炉	60~80	$\eta = \frac{\text{出炉蒸汽与给水的焓差}}{\text{燃料低位热值}}$
		中型燃煤锅炉	70~85	
		中型燃油锅炉	80~89	
		中型燃气锅炉	83~86	
		热水锅炉	约 80	
		大型电站锅炉	90~93	
		热载体锅炉	60~80	
	管式炉	炼油装置加热炉	60~90	$\eta = \frac{\text{进料与出料的热焓差}}{\text{燃料低位热值}}$ (进出料都包括原料及其他物料) $\eta = \frac{\text{进料在出入口温度时的焓差} + \text{进料在出口温度时的反应热}}{\text{燃料低位热值}}$
		热载体加热炉	60~80	
		管式裂解炉	70~92	
		烃类蒸汽转化炉	80~92	
熔融固体型	反射炉	金属溶解炉	20~30	$\eta = \frac{\text{被热物的熔化热} + \text{被热物的显热增量}}{\text{燃料低位热值}}$
	平炉	炼钢用平炉	30~40	
直接加热固体型	连续加热炉	钢材连续加热炉	20~60	$\eta = \frac{\text{被热物显热增量}}{\text{燃料低位热值}}$
	隧道炉	耐火材料烧成炉	20~50	
	间歇加热炉	倒焰窑	约 25	
间接加热固体型	直立式炉	焦炉	80~85	$\eta' = \frac{\text{生成物之热量}}{\text{输入热量}}$
回转炉型	内热式回转炉	水泥焙烧窑炉	20~30	$\eta^* = \frac{\text{反应吸热} + \text{水分蒸发}}{\text{输入热量}}$
		水泥焙烧窑炉 (带废热锅炉)	43~50	
移动层炉型	发生炉	煤气发生炉	67~75	$\eta^* = \frac{\text{气体发热量}}{\text{输入热量}}$
		水煤气发生炉	50~60	
		鲁奇加压煤气发生炉	50~60	
	熔矿炉	炼铁高炉	35~70	$\eta = \frac{\text{生成物显热} + \text{反应吸热}}{\text{焦炭热值}}$
	竖式煅烧窑	石灰烧成窑	50~60	
流化床炉型	流化气化炉	温克勒煤气化炉	35~60	$\eta^* = \frac{\text{气体发热量}}{\text{输入热量}}$
		流化燃烧锅炉	86~88	
气流式炉型	气流式气化炉	科柏斯-托切克粉煤 气化炉	约 70	$\eta^* = \frac{\text{气体发热量}}{\text{输入热量}}$
		重油加压气化炉	约 80	

时煤灰中的炭含量算得。

3.3. 燃烧炉的热效率

炉子的热效率计算有两种基准(单位重量燃料计):

$$\eta^* = \frac{\text{有效热量}}{\text{输入热量}} \quad (1)$$

η —燃料低位热值为基准的炉子热效率

$$\eta = \frac{\text{有效热量}}{\text{燃料低位热值}} \quad (2)$$

有效热量是指所有被加热的物料所接受的热量,热效率的大小显然与出炉子系统的烟气的温度和燃料燃烧的完全程度有很大关系。热效率的计算见参考文献[1, 3, 6]。

各种燃烧炉的热效率见表3^[1,3,6,9]。

由表3可见,间歇操作的炉型,由于升温降温,热损失大,热效率低。还应注意的是,对于目的在于发生化学反应的炉子,出炉物料的显热也加到有效热量去了,造成热效率似乎很高,例如管式裂解炉,烃类蒸汽转化炉和焦炉等,这些炉子的烟气显热利用通常较好,但出炉物料显热利用问题,虽然没能从热效率的数值中反映出来,由于出料温度很高,显热很大,应予充分利用。例如,大型管式裂解炉都按装废热锅炉回收裂解气热量产生高压蒸汽。

4. 传热的基本计算

燃烧炉传热的工艺计算在于确定炉膛热强度,从而确定炉膛尺寸。对于管式加热和反应炉,在于确定炉膛内辐射管表面热强度,及对流室管子的表面热强度,从而确定炉管的长度、直径等。一般来说,对于管式炉,辐射室的传热量占总传热量的70~80%以上;对流室的传热量约占20~30%以下。

4.1. 辐射室传热计算

管式炉辐射室传热计算方法很多,可以分为经验法、相似分析法及分析法三大类^[1]。经验法是假定炉管热强度,除以传热量,得到所需管子的传热面,这种方法过于简单,目前已很少使用。相似分析法多用于锅炉的计算^[6]。分析法则用于管式加热、反应炉的计算^[1],其中有Блокгольз法^[5]、Lobo-Evans法^[16~19]、佐野司朗法^[20]、Бахашпян法^[21]等。上述分析法的共同特点是采用了比较简单的一个气体区的模型^[22],其基本假设是气体在炉膛内混合良好,且气体只有一个温度,其优点是用比较简单的代数式来描述辐射室的传热速率过程,设计计算比较简单,故已广泛应用。其缺点是不能算出炉内烟气温度的分布及炉管表面的温度分布和热强度分布。

Hoffel和Cohen提出的区域法(zone method)^[23,24],

是至今认为比较完备的方法,应用该法可得出炉内烟气、炉管表面的温度分布和热流分布。缺点是即使借助计算机,工作量也很大。Roesler提出用热通量法(flux method)^[25]设计烃类蒸汽转化炉的方法。Steward和Cannon及谷口博等应用Monte Carlo法^[26~28]计算炉内辐射传热。Lihou对上述几种设计炉子的方法作了较详尽的介绍和评价^[29]。

中国兰州化学工业公司设计院、洛阳炼油工程公司、北京炼油工程公司^[30]、化工部第一设计院^[31]、华东理工大学^[32,33]、清华大学^[34]、大连理工大学^[35]及石油大学^[36~38]等也做了相当的工作,并有新计算方法的专著出版^[39]。

4.2. 辐射管表面热强度

各种管式加热炉、管式反应炉的辐射室炉管的表面热强度经验值如表4^[1,30]。

表4 管式炉辐射管表面热强度经验值

炉 型	管内流体 重量流速 kg/ (m ² ·s)	压降 0.1MPa	辐射管表 面热强度 kg/(m ² ·h)
1. 管式加热炉			
1. 常压蒸馏加热炉	1200~1700		205000 箱式
	980~1500	7~15	91000~165000 立式
			91000~136000 圆筒
2. 减压蒸馏加热炉	1200~1700		182000 箱式
	980~1500	3~6	91000~182000 立式
			91000~114000 圆筒
3. 催化重整气体 预热炉	172~240		91000~136000 立式、圆筒
催化重整粗汽油 预热炉	490~980		91000~136000 立式、圆筒
4. 粗柴油加热炉	1200~1500		91000~136000 圆筒
	1200~1500		91000~165000 立式
5. 沥青加热炉	1200~1500		68000 圆筒

续表

炉 型	管内流体 重量流速 kg/ (m ² · s)	压降 0.1MPa	辐射管表 面热强度 kg/(m ² · h)
一、管式加热炉			
6. 润滑油再蒸馏 预热炉	1500 980~1500 1200~1500		136000 箱式 91000~136000 立式 91000 圆筒
7. 脱蜡溶剂加热 炉	1200~1500		91000 圆筒
二、管式反应炉			
1. 裂解炉	150~200		45000~134000 箱式, 立式 148000~340000 双面辐射
2. 渣油减粘反应 炉	3400~4400		45000~136000 箱式, 立式
3. 水蒸气转化炉	100~200		150000~340000 双面辐射

4.3. 对流室传热计算

对流室传热计算与一般热交换计算相同, 可参见热交换技术及有关参考文献 [3, 6]。

5. 管式炉

5.1. 构成

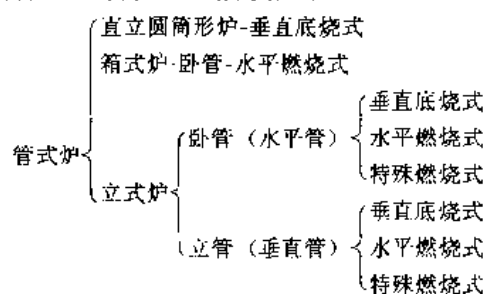
管式炉包括管式加热炉和管式反应炉, 属于加热流体型 (表1), 广泛应用于石油化工、炼油、化肥和有机化学工业, 炉体由钢板制成, 内衬耐火砖和保温砖。管式炉通常由辐射室 (燃烧室、亦称炉膛)、对流室、燃烧装置 (烧嘴)、通风装置 (烟囱, 或还有引风机、鼓风机) 等四部分组成。被加热的流体先通过对流室内的炉管进行加热 (烟气走管外), 再进入辐射室, 炉管被管外的烟气和高温炉壁加热到所需要的温度, 有时还发生所希望的蒸发汽化或化学反应, 辐射室通常提供约 65~75% 的所需热量, 其余由对流室提供。某些小型管式炉无对流室; 也有一些由特殊要求的管式炉仅在对流室设置炉管, 以避免被加热物料的过热; 某些大型高温管式炉, 在对流室除了加热原料外, 还配有废热锅炉、蒸汽过热器, 或在炉外配置空气预热器, 利用烟气出辐射室的余热, 提高炉子热效率, 管式炉热效率约为 60~92%, 炉壁对大气的热损, 小型炉约 5%, 大型炉约 2% (对燃料的低位热值)。管式炉加热流体的温度, 低者 200℃, 高者 800℃以上; 管

内流体压力, 低者接近常压, 高者达几十兆帕; 炉子热负荷, 小型的只几百兆焦/小时, 大型的超过 800GJ/h。管式炉有烧重油、烧燃料气, 亦有油气混烧。炉管外径范围 60~219mm; 炉管材质随加热温度和压力而异, 有: 碳钢、12CrMo、Cr5Mo、1Cr18Ni9Ti、Cr25Ni20、Cr20Ni32、Cr16Ni36 等。管式炉的烟囱是为了造成炉内通风, 有些炉子为了避免烟气中有害成分污染地面、大气造成公害, 采用高烟囱排放, 有高达 100m 以上者。

本节主要叙述各种型式的炉子及其工艺特点, 有关管式炉的机械结构和砌筑方式等可参见有关著作^[3, 4]。

5.2. 型式

按管式炉的构造型式分类如下^[1]:



5.2.1. 直立圆筒形 (圆筒炉)^[1, 3]

图 1a 至 d 为纯辐射式圆筒炉。当炉子热负荷较小, 且对热效率要求不高时, 可用这类炉型。图 1e 及 f 为辐射对流式圆筒炉。辐射炉管可以是单、双、三或四程 (进料分程数)。a 型辐射炉管是螺旋形盘管沿内壁设置, b~f 炉管则是直立沿炉壁分程串连排列, e 的对流管是垂直排列, f 为水平排列。圆筒炉底装有垂直上烧式油气联合喷嘴, 可烧油或油气混烧。

圆筒炉结构紧凑, 造价较低, 占地面积小, 炉体呈圆筒形, 受力均匀, 型钢用量少, 炉管垂直排列时采用下部支点, 管子中部有拉钩可上下活动的支撑。

对流室在辐射室上面时, 对流管长度及对流加热面积皆受到限制, 故对流管表面积与辐射管表面积之比通常小于 1, 影响提高炉子热效率。

辐射炉管沿长度方向受热不均, 通常距炉底 1~5m 处的管子表面热强度较高。炉膛越高则沿辐射管长度受热越不均, 这就使得辐射管热强度平均值的提高受到限制。圆筒炉的高径比一般为 1.9~2.5。

为避免沿管长受热不均, 可在炉膛上部设辐射锥以增加炉管上部辐射传热和烟气对流传热, 如图 1c、d、e 型。但辐射锥要用高合金钢 Cr25Ni20, 否则易烧坏。近年来已较少用辐射锥^[4], 图 1f 型成为现代立式圆筒炉的主流。

圆筒炉适用于中小型加热炉, 这是由于圆筒炉辐射管不能太长 (自然通风式喷嘴火焰高度最高约 9m, 故炉膛高度不宜高于 12m, 使用鼓风式喷嘴时, 炉膛可高

些)。如加大炉膛直径,则增加金属用量过多,炉膛也显得太空,炉膛体积在热强度急剧下降,结构上和经济上都开始不利。

图 1a 型用于氮气、氧气、水蒸气等气体的加热, b~d 型用于热载体加热, f 型是最常见的圆筒炉型,广泛用于炼油厂。从 f 型衍生出一种新炉型。以解决大负荷热

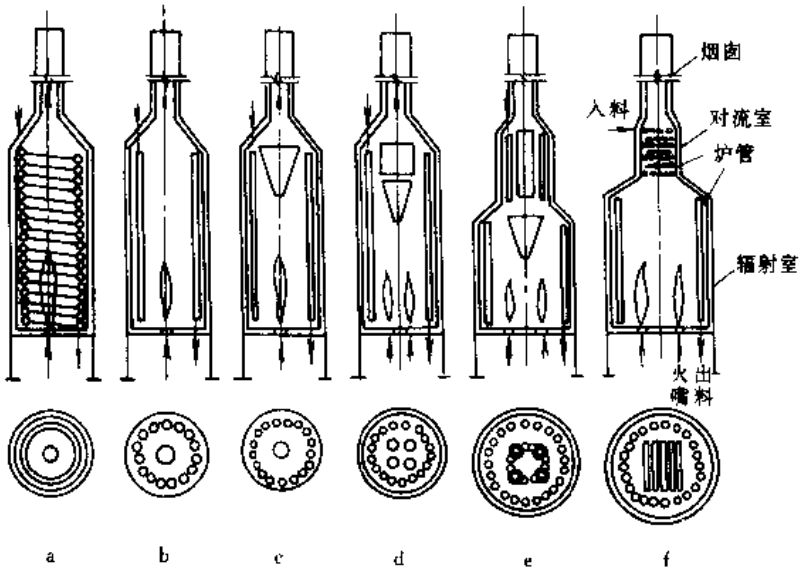


图 1 直立圆筒形炉

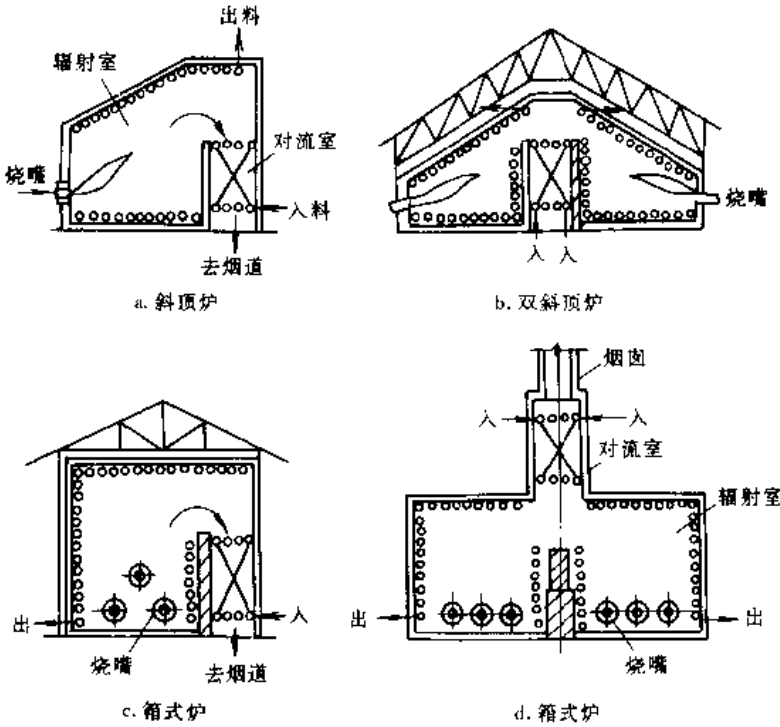


图 2 箱式炉和斜顶炉

量问题,即除了靠炉壁布置炉管外,在约为炉子半径的圆周上再布置炉管管排,而喷嘴则分别沿两管排之间的同心圆和炉中心来布置,其热负荷可达 180GJ/h 。

5.2.2. 箱式炉和斜顶炉^[1,3]

图2a~d为箱式炉(亦称方箱炉)和斜顶炉,其中图2a~c都属老式的处理量不大的炼油、石油化工装置炉型。炉管水平排列,用回弯头连接,火嘴系水平燃烧式,烟气越过辐射室和对流室间的隔墙自上而下经对流室a~c型,烟囱立于炉外地面。d型烟囱则在对流室上面, a、b、c型炉膛内敷管率低,占地面积大,炉顶为悬挂式复杂结构,用异形耐火砖,炉管要用耐高温合金钢吊架,钢材用量多,投资大,炉管受热不均。在使用沥青类高粘度流体时因操作维修较方便,仍有采用。d型炉的炉膛空间和炉壁利用率(敷管)高,适用于大型炉。

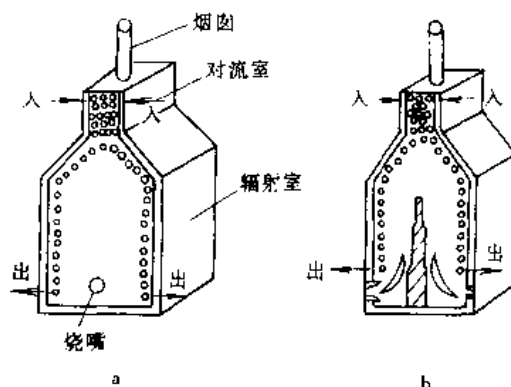


图3 立式炉-卧管-水平燃烧式

5.2.3. 立式炉-卧管-水平燃烧式^[1]

图3为立式炉-卧管-水平燃烧式, a用于小型炉, b为双辐射式,适用于中型炉,炉下部两侧配若干烧嘴,此种炉型国外亦称UOP型。

5.2.4. 立式炉-卧管-垂直燃烧式(底烧式)^[1,3]

图4为立式炉-卧管-底烧式,烧油或油气混烧,炉膛较窄, a、b型炉膛宽约2m,但沿管长方向(即炉子长度)原则上不受限制,故适用于大型炉子。辐射炉管长度方向受热较均匀(炉底中央是一系列底烧的火嘴)。由于

辐射室高度比圆筒炉低,故各排辐射管的受热也较均匀,对流室在辐射室上部,长度与辐射室相同,可安排较多的对流管面积,故提高炉子热效率较圆筒炉有利。和圆筒炉一样,火嘴喷射方向与抽风方向一致,减少了阻力损失。卧管内介质流动平稳,清焦较易,故对于易结焦或易堵塞的加热介质如炼油厂焦化、减粘和白土处理等装置的加热炉,常选用卧管立式炉。这类炉型的缺点:由于辐射室用卧管,需要按一定间距设置高合金耐热炉管支架,造价高;炉子卧管方向的一端要留出相当的空地,以便抽出炉管检修,故占地面积大。

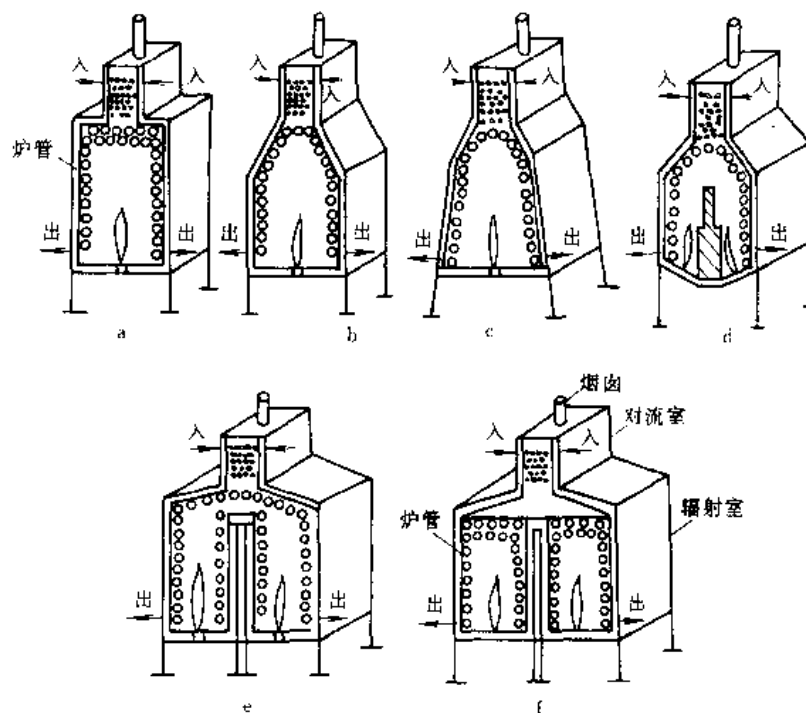


图4 立式炉-卧管-垂直燃烧式

图4a系Born型, b系Esso型, 适用于中小型炉, c型亦称A型炉, 可较好地利用侧壁的反射热, 火焰离炉管的距离较均等, 炉管受热较均匀, 亦称凯洛格(Kellogg)型; d型炉膛较宽, 在炉膛中间设置耐火壁, 火焰附墙而上, 把墙壁烧红, 提高了辐射传热效果, 适用于中型炉; e型为双膛-卧管-上烧式, 辐射室顶部是倾斜的, 适用于大型、特大型负荷, 如大型原油常减压蒸馏装置加热炉, 亦称Esso型; f型亦为双膛-卧管-上烧式, 但辐射室顶部有两排炉管, 亦用于大型原油常减压蒸馏装置的加热, 国外称鲁姆斯(Lummus)型。

5.2.5. 立式炉-立管-垂直燃烧式^[1,2]

图5为立式炉-立管-垂直燃烧式是较新式的炉型。这类炉型改卧管为立管, 节省了耐热钢的管架, 从而节省了投资; 但保留了立式炉的优点, 炉子沿着炉管排列的方向原则上可根据热负荷的需要来增加炉子的长度(即管排长度), 故适用于大中型、甚至特大型炉子。但立管炉沿管长受热均匀性较差, 炉管放空及吹扫较困难; 管内介质为两相流动时, 在一定条件下会出现气液相分层现象。

图5a的辐射室可用耐火墙分为几个区, 可加热不同物料; b型的辐射室也可分为几个区, 与一般炉型不同, 辐射管是并联的, 其上端呈环形, 下端两侧各有一根连管, 形成并联加热, 这种炉型亦称Esso环形炉, 由于是并联, 且由于是管子的环形连接, 故管内流体压降较小, 适用于处理大量气体及要求降低炉管压降的场合, 一些炼油厂的催化重整装置用此炉型。c、d型炉, 国外称BIPM型, 对流室在炉外的邻近地面上单独设置, 还可有废热锅炉、空气预热器回收烟气热量, 用于大型、特大型原油蒸馏装置的加热, 也适用于炼油化工厂各装置用炉

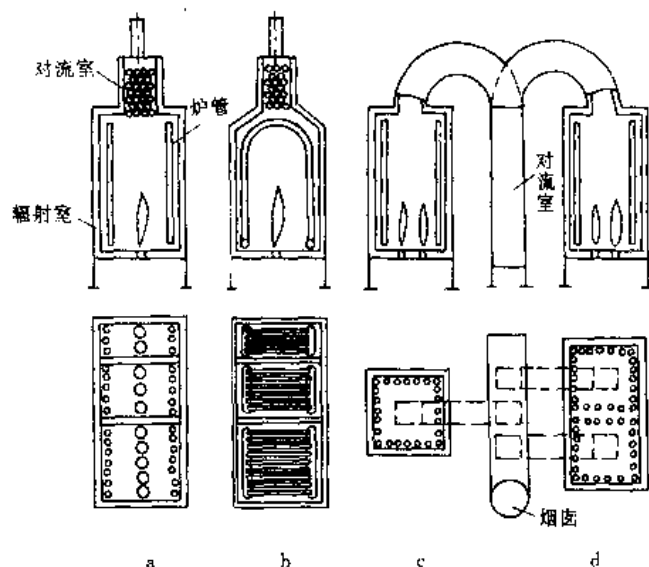


图5 立式炉-立管-垂直燃烧式

集中布置合用一个高烟囱的场合。

5.2.6. 立式炉-立管-水平燃烧式^[1,8]

图6为立式炉, 称Alcorn炉, 系立管-水平燃烧式, 烧嘴与炉管交互排列, 炉管两面受热, 其圆周方向受热较均匀, 由于在炉子垂直方向上布置了多个水平燃烧的烧嘴, 故炉管的垂直方向受热亦较均匀。但由于炉膛宽度较大, 建筑费高, 适于大中型炉。

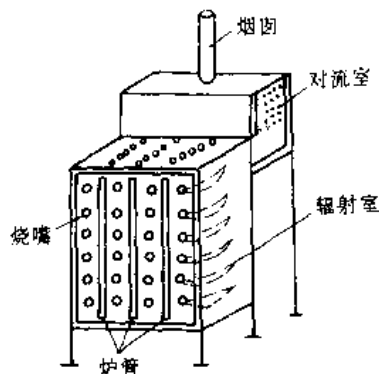


图6 立式炉-立管-水平燃烧式

5.2.7. 立式炉-立管-特殊燃烧式^[1,8,30,31]

图7为特殊燃烧式的立管立式炉, 用于高温和管内产生化学反应的炉子, 物料两面受热, 温度常达700~850℃, 辐射室炉管要用耐高温合金钢, 例如Cr25Ni20, 造价高。

图7a为鲁姆斯短停留时间炉(Lummus SRT), 双膛, 每个炉膛中间有立管管排, 其两侧侧壁布置了很多烧气的无焰燃烧器(辐射壁式烧嘴), 火焰沿墙壁流动, 利用高温炉壁的辐射热加热炉管, 用于烃类裂解制乙烯的大型装置。对流室用于预热原料和废热锅炉的给水。每个燃烧室(炉膛)的辐射炉管分两程串联起来, 炉两端的管子各为入口, 中间管子为出口, 通向辐射室上部的废热锅炉, 以回收高温裂解气的显热。

图7b为Esso型, 亦用于大型的烃类裂解制乙烯装置。炉膛内两排加热管, 其两侧侧壁上有很多烧气的辐射壁式无焰火嘴, 管排另一侧在炉膛中间底部有两排上烧式烧油的喷嘴。

图7c为Foster Wheeler炉, 用于大型的烃类水蒸气转化转氢时, 辐射管内装有催化剂, 炉管是并连的, 每根管的上下两端各连集合管, 烃类蒸汽自上而下通过炉管发生化学反应。c型亦可用于烃类裂解制乙烯, 则每台炉有四组炉管, 每组串联7根炉管。该炉型为双炉膛, 其两侧倾斜, 成两个梯台, 如图, 故亦叫梯台炉。在两侧底部和梯台上设有扁平火焰火嘴加热, 炉管圆周方向受热较

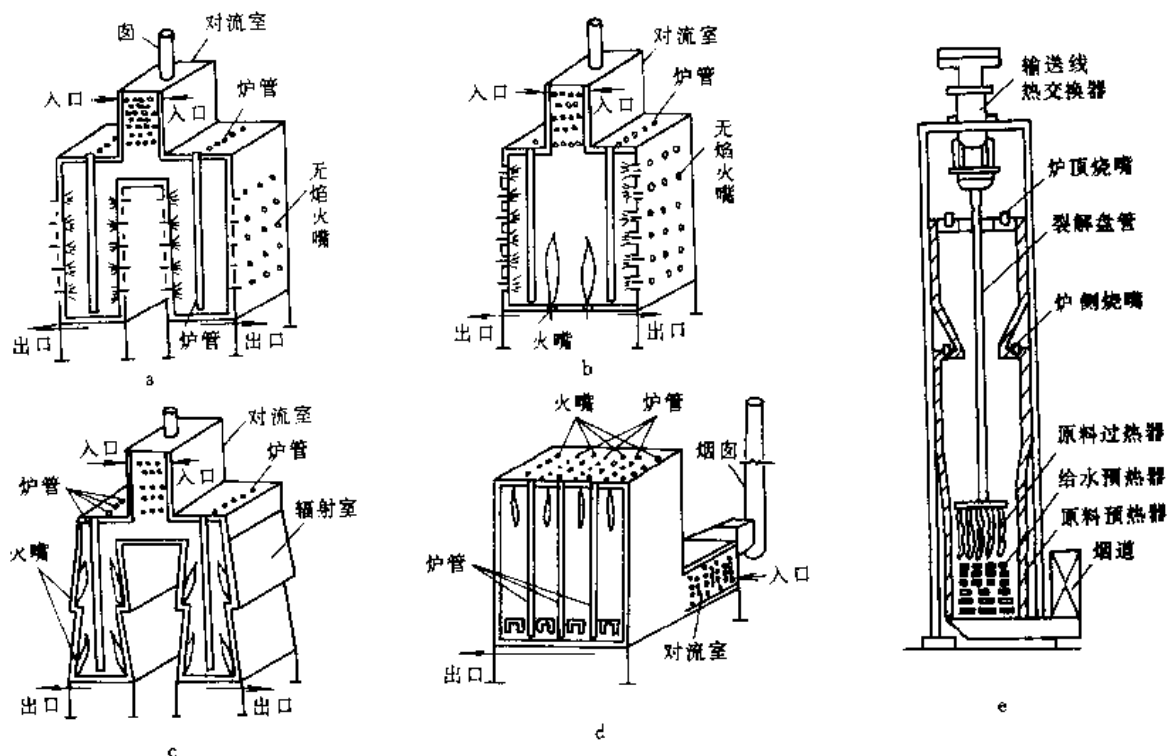


图 7 立式炉-立管-特殊燃烧式

均匀，在垂直方向上由于有两段加热，故温度可调节。

图 7d 为凯洛格型，也用于大型的烃类水蒸气转化制氢，辐射管内装有催化剂，每排炉管都是并联的，炉管与烧嘴交互排列，炉管两面受热，火嘴是向下的长焰烧嘴。对流室则在炉子下方一侧，卧于地面，用于预热原料，空气及锅炉给水。

图 7e 为三菱式烃类裂解制乙烯炉 (M-TCF)，裂解炉盘管位于炉膛中间；两侧为烧嘴，位于炉顶，用倒焰式长焰油气混合烧嘴，裂解炉盘管垂直悬挂，使用椭圆形炉管。炉管出口通向置于炉顶的输送线热交换器，是一种特殊形式的废热锅炉，用以回收裂解气的高温显热发生高压蒸汽。对流段则位于炉底，有原料预热器、锅炉给水预热器，原料过热器等。设有引风机保持炉膛微负压。炉子热效率 90%，热强度达 $250 \sim 330 \text{ MJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

5.2.8. 立式炉-卧管-特殊燃烧式^[1]

图 8 为特殊燃烧式卧管立式炉，a 为 Selas 型。b 为 Stone Webster 型。中间都有两排卧管，两侧壁有加热烧嘴。由于卧管管程数的限制及管材高温强度及管架等问题，只适用于中小型的烃类裂解制乙烯装置。

6. 热载体炉

对于某些需要加热的流体，由于它们对局部过热较敏感，不能直接用燃烧炉、管式炉加热，否则易变质分

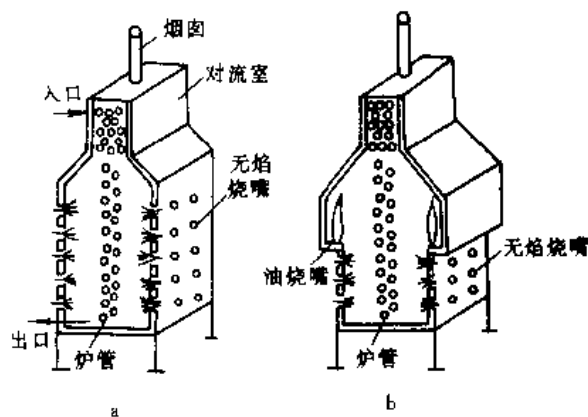


图 8 立式炉-卧管-特殊燃烧式

解或结焦。某些对热比较敏感的吸热反应，希望加热很均匀，这时也不宜用火焰加热的直接方法。对以上情况，必需使用热载体来加以解决。即将某种液体热载体在管式炉炉管内加热使其提高温度或蒸发成气相后，再使其去一换热器间接加热那种敏感的流体，热载体放出显热或潜热后再回到管式炉内加热，循环连续使用。这种管式炉称为热载体炉。热载体炉有两种，一种为热载体加热炉，热载体使用过程中始终是液相的，即在管式炉加热后无

相变;另一种称为热载体锅炉,热载体在炉中加热后,自液相蒸发为气相,即利用热载体的潜热来加热敏感的材料,热载体本身冷凝为液相,再回锅炉内加热气化。热载体炉应用于有机化工、轻纺、轻工、油脂加工等工业。

6.1. 热载体加热炉^[1]

热负荷在 40GJ/h 以上的热载体炉通常采用卧管立式炉,见图 4a。热负荷在 40GJ/h 以下的通常采用直立圆筒炉(如图 1a、b 型)或卧式圆筒形炉(见图 9a)。热载体本身应该是热稳定且无毒的流体。液相热载体种类很多,可选用精制过的矿物油,例如石蜡基的汽缸油,其价格较低且易得,其使用温度从 0~320℃,使用汽缸油作热载体时,炉管热强度不能超过 420mJ/(m²·h)。如油温小于 200℃,管内线速应大于 1.2m/s;如油温小于 320℃,线速应为 3m/s 左右^[2]。

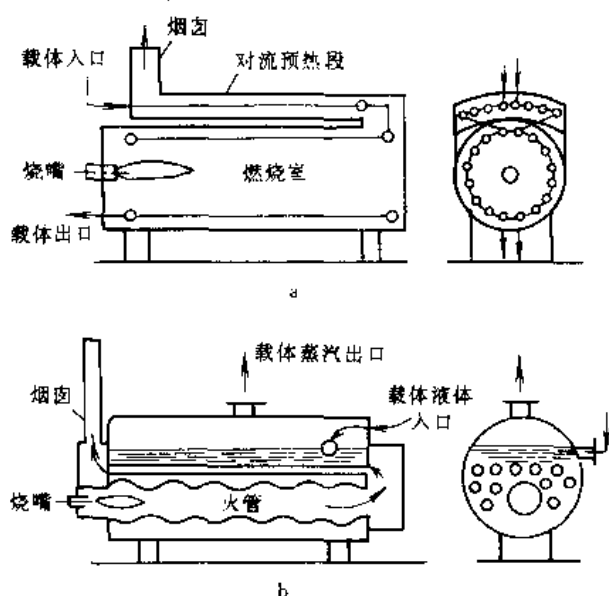


图 9 热载体加热炉和热载体锅炉

6.2. 热载体锅炉^[1]

图 9b 是一种火管式热载体锅炉。热载体是液相进入,经加热蒸发后,气相出炉,其加热物料后,本身冷凝成液相,再回到锅炉。火管式锅炉适宜于热负荷低于 8000mJ/h 的小型装置;热负荷较大时,宜采用水管式热载体锅炉。这类有相变的热载体种类很多,常用的有道生 A (dowtherm A),是含联苯 26.5% (重量) 和联苯醚 73.5% (重量) 的混合物,沸点 258℃,使用范围 200~400℃。还有道生 E (dowtherm E),是邻二氯苯,沸点 177℃,使用范围 177~260℃,不能与铝接触。各类热载体的性质和炉型还可参见有关著作^[2]。

7. 烃类裂解炉

烃类裂解炉是进行石油烃类裂解制取乙烯的设备。裂解反应是高温吸热反应,由于所用原料性质以及加热方法的不同,烃类裂解炉的炉型也是多种多样的。生产技术较成熟、工业上已有应用的有:蓄热炉、砂子炉和管式炉,其中以管式裂解炉的应用最为广泛。

7.1. 蓄热式裂解炉^[42,43]

蓄热式裂解炉系在蓄热室内砌有呈花格状的耐火砖作为热载体,先喷入燃料油和空气燃烧使其升温至 800~950℃,再切换进入裂解原料,通过热载体被加热而裂解,生成乙烯等产物。当蓄热室的温度降低时,再切换喷入燃料和空气进行燃烧,同时也将固体热载体表面沉积的焦炭烧掉(焦炭是裂解时生成的部分产物)。如此形成加热升温 and 裂解反应交替进行的一种间歇式操作工艺,一个周期约几分钟到十几分钟。蓄热炉裂解的优点是可以使用廉价的重质油如减压渣油作为裂解原料,可生产乙烯并副产丙烯、丁烯,以及苯、甲苯、二甲苯等轻质芳烃,且设备简单,不需使用耐热钢材,投资低,但由于产物收率较管式炉裂解低,热效率很差,操作间歇,环境污染也严重,因此不适用于大中型的石油化工生产。

7.2. 砂子裂解炉^[43,44]

砂子裂解炉主要由流化床裂解反应器和砂子提升管(烧焦反应器)组成。以砂粒为热载体,在流化床反应器内喷入烃类原料和水蒸气,使高温砂粒形成流化状态与原料接触,使其发生裂解反应,生成乙烯(及其他烯烃、轻质芳烃),高温砂粒放热后去砂子提升管,其底部通入空气和燃料油燃烧,加热砂粒,在提升管中砂粒表面因裂解沉积的焦炭也发生燃烧,使砂粒热至约 850℃,循环去流化裂解反应器。砂子炉裂解的优点是可避免使用昂贵的耐热合金钢,能采用重质油作为裂解原料;缺点是裂解产物收率较管式炉裂解低,设备多,操作复杂,能耗高,且不断排出含油废砂,污染环境,因此难于在生产上推广应用。

7.3. 管式裂解炉^[1,3,43,45]

管式裂解炉是现代大型石油化工厂乙烯生产所普遍应用的装置,为了满足烃类裂解反应的高温、短停留时间和低烃分压以提高乙烯收率和选择性的要求,以及提高炉子的热强度和热效率,80~90 年代以来在管式炉的炉型和炉管结构等方面有不断的改进。新型的管式炉热强度可达 370mJ/(m²·h),热效率可达 93%,烃类在管内停留时间可低于 0.1s,炉管出口温度可达 900℃,从而提高了乙烯产率。目前应用较广的管式裂解炉有短停留时间炉、超选择性炉、梯台炉、倒梯台炉、超短停留时间

炉等。

(1) 短停留时间裂解炉^[1,3,43,45] 鲁姆斯短停留时间裂解炉(Lummus SRT), 见图7a是立管立式炉型, 其辐射炉管排列又分为三种, 即SRT-1、SRT-1及SRT-1型。SRT-1、SRT-1型有四组炉管, SRT-1型有六组管, SRT-1型由等径管组成, 适用乙烷作原料, 炉管热强度 $250\text{mJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 平均停留时间 0.6s ; SRT-1及SRT-1型每组炉管为前细后粗的变径管, 进口处有四股并行管, 然后合并为二股, 最后为单股管出炉, 炉管热强度达 $370\text{mJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 平均停留时间 $0.27 \sim 0.45\text{s}$, 适宜于处理从石脑油到轻柴油的馏分。SRT-1型炉乙烯年生产能力 40kt , SRT-1、SRT-1型为 45kt 。

(2) 超选择性裂解炉^[1,3,43,45] 亦称斯通-韦伯斯特超选择性(USC)炉, 炉子基本结构类似短停留时间炉, 炉管由多组变径管组成。平均停留时间 0.3s 。每台炉子年生产能力 40kt 。

(3) 梯台式裂解炉^[1,3,43] 亦称福斯特-惠勒炉, 见图7c。每台炉子年产 73kt 乙烯。

(4) 倒梯台式裂解炉^[1,3,43] 亦称三菱倒梯台式裂解炉(M-TCF), 见图7e, 采用椭圆管, 周边较长, 受热面大, 热强度大, 缩短停留时间。单炉年产乙烯 115kt 。

(5) 毫秒裂解炉^[1,3,43,45] 亦称超短停留时间裂解炉(USRT炉)。炉管由十多根直径为 2.54cm , 长约 10m 的单根直立管并联组成, 管排垂直吊在辐射室中央, 由炉膛底部烧嘴进行双面辐射加热。进料自下而上通过炉管, 迅速进入急冷锅炉, 裂解过程停留时间低于 100ms 。从而提高了反应选择性和乙烯收率。单炉年产乙烯 50kt 。

8. 烃类蒸汽转化炉^[1,3,46]

以天然气、石脑油等轻质烃类为原料, 加水蒸气在高温下通过催化剂进行烃类的蒸汽转化生成氢气和一氧化碳, 即合成气(参见合成气化学), 进一步可生产合成氨(参见合成氨)、或氢气。烃类蒸汽转化的工艺与煤制合成气的工艺相比较, 具有工艺流程短、投资省、能耗少、成本低、自控程度高、对环境污染少等优点, 因此在合成氨、炼油、石油化工、冶金等工业部门应用较广泛。烃类蒸汽转化炉(亦称一段炉)是该工艺的主体设备。转化炉炉型很多, 按加热方法不同, 可分为顶部烧嘴炉和侧壁烧嘴炉。

8.1. 顶部烧嘴炉

顶部烧嘴炉简称顶烧炉, 立管立式炉型, 见图7d, 辐射室内炉管管排与顶部烧嘴交互排列, 炉管是并联的, 内装有含镍的催化剂。适用于天然气为原料, 与水蒸气混合预热后自上而下通过炉管, 由于炉顶烟气温度高, 很快加热至反应温度, 轴向温度分布较合适, 出口温度达 800°C 左右。炉管热强度达 $200\text{mJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 操作压力 $2.0 \sim$

3.0MPa 。炉管材质 HK-40, 集气管 Incoloy-800。ICI 顶烧炉炉膛尺寸长 13.7m 、宽 10m 、高 8.4m , 有四排炉管, 每排32根, 用于年产 100kt 合成氨; 凯洛格顶烧炉炉膛尺寸长 13m 、宽 17m 、高 10m , 有9排炉管, 每排42根。顶部有200个烧嘴, 用于年产 300kt 合成氨。

8.2. 侧壁烧嘴炉

侧壁烧嘴炉简称侧烧炉, Topso 侧烧炉, 系立管立式炉型, 类似图7a, 双炉膛, 每个炉膛中间有并联式管排进料自上而下, 两侧侧壁有100多个无焰烧嘴, 故炉管纵向温度分布, 可通过侧壁烧嘴加以调节, 此种炉型适用以石脑油等轻油为原料。每个辐射室有五排炉管, 每排29根, 共290根炉管。用于年产 300kt 合成氨装置。

9. 烃类部分氧化炉

利用天然气或各种重油, 包括渣油等烃类为原料, 在炉内加入不足量的氧气, 使部分烃类燃烧生成二氧化碳和水, 并放出热量, 与此同时, 在高温和水蒸气存在下, 二氧化碳及水蒸气与其他未燃烧的烃类发生吸热的还原反应, 生成一氧化碳和氢气(即合成气)。可见, 进入部分氧化炉内的烃类既是燃料, 也是工艺原料。部分氧化炉呈筒形, 见图10。重油部分氧化炉应耐高温 $1200 \sim 1370^\circ\text{C}$, 操作压力 $3.2 \sim 8.4\text{MPa}$ 。

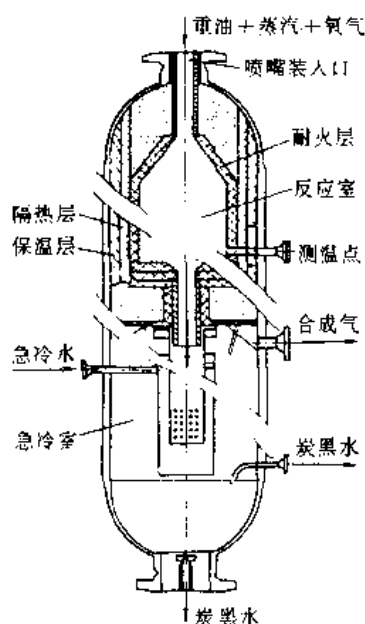


图10 重油部分氧化法气炉

10. 煤气化炉

煤气化炉是对煤进行氧化燃烧和还原转化以生产各种煤气的重要设备。根据原料煤的性质和对煤气的不同要求, 有多种煤气化炉, 见表5^[10]。

表 5 各种煤气化炉及其工艺特性

煤气化炉	炉型	原料煤	气化条件	生成气
UGI 煤气化炉	固定床（移动床）	无烟煤、焦炭（块状）	常压，1000~1250℃，空气或富氧空气和蒸汽	空气煤气、半水煤气、或水煤气
鲁奇煤气化炉	固定床（移动床）	褐煤、弱粘结煤（块状）	2~3MPa，900~1050℃，氧和蒸汽	城市煤气、合成气
温克勒煤气化炉	流化床	褐煤、不粘结烟煤	常压，900~1000℃，空气、富氧空气、或氧和蒸汽	合成气、燃料煤气
K-T 煤气化炉	气流床	煤	常压，>1300℃，熔融排渣，气化剂为氧和蒸汽	合成气
德士古煤气化炉	气流床	水煤浆	1.8~4MPa，>1300℃，氧为气化剂	合成气

10.1. UGI 煤气化炉

图 11 为 UGI 煤气化炉, 是应用最广泛的一种炉型。为直立圆筒形结构, 炉体用钢板制成, 下部设有水夹套以回收热量, 上部内衬耐火材料, 炉底设转动炉箅排灰。可连续操作生产发生炉煤气 (空气煤气), 间歇操作生产半水煤气、水煤气。

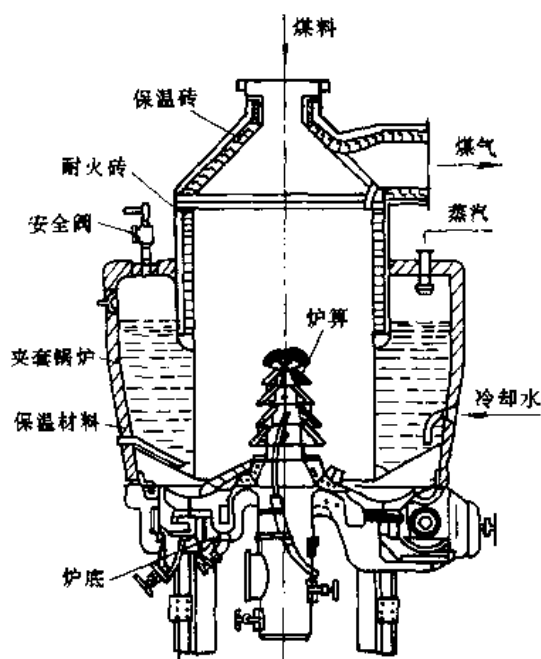


图 11 UGI 煤气化炉

10.2. 鲁奇煤气化炉

图 12 为鲁奇煤气化炉, 立式圆筒形结构, 是一种加

压移动床气化设备。煤和气化剂在炉中逆流接触, 煤的停留时间 1~3h, 气化强度高。

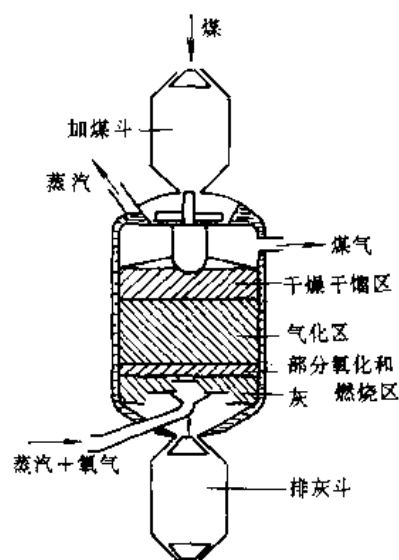


图 12 鲁奇煤气化炉

10.3. 温克勒煤气化炉

图 13 为温克勒 (winkler) 煤气化炉, 立式圆筒形, 底部为倒锥形, 气化剂与煤粒以流化方式气化。

10.4. K-T 煤气化炉^[10]

图 14 为 K-T 煤气化炉, 卧式橄榄形结构, 其上部为废热锅炉 (辐射传热和对流传热), 利用煤气高温热能副产蒸汽, 炉内煤粉与氧、蒸汽高速接触, 进行着火反应, 停留时间仅几秒钟。煤气向上逸出, 煤灰在炉底以熔融状排出。

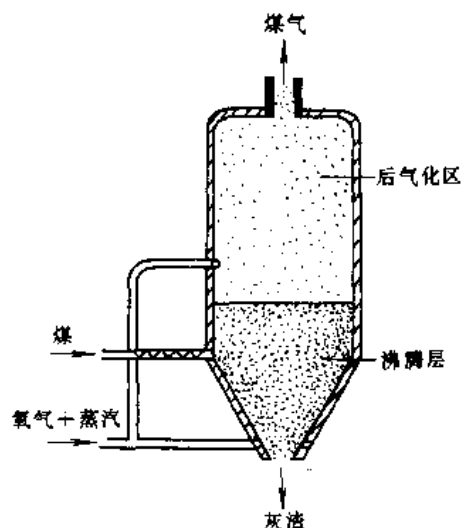


图13 温克勒煤气化炉

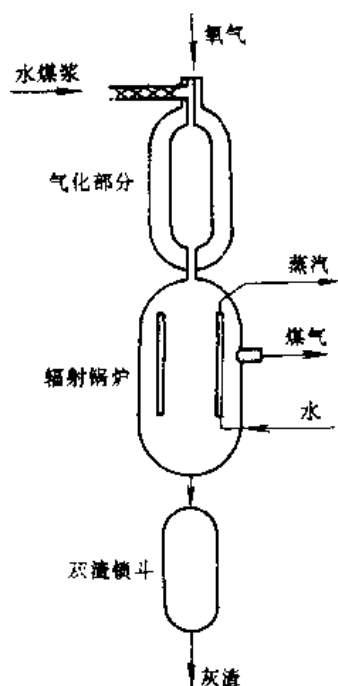


图15 德士古煤气化炉

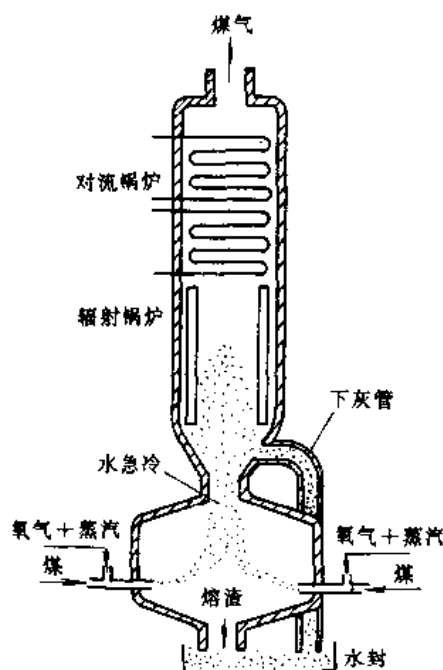


图14 K-T煤气化炉

10.5. 德士古煤气化炉

图15为德士古(Texaco)煤气化炉,呈圆筒形,水煤浆与氧气入炉自上而下并流进行高温气化反应。入废热锅炉,煤气急冷后排出,煤灰入灰渣斗。由于采用加压高温操作,气化强度较高,对原料适应性也较广。

11. 矿石流化焙烧炉

硫铁矿流化焙烧炉、锌精矿流化焙烧炉是较典型的矿石流化焙烧炉(沸腾焙烧炉),见图16。硫铁矿焙烧生成二氧化硫气,以制造硫酸。炉体为钢壳内衬保温砖、耐火砖。钢壳外亦有保温层。炉底是风室,有空气进入,其上是空气分布板,亦为耐火混凝土炉床,埋设有许多侧面

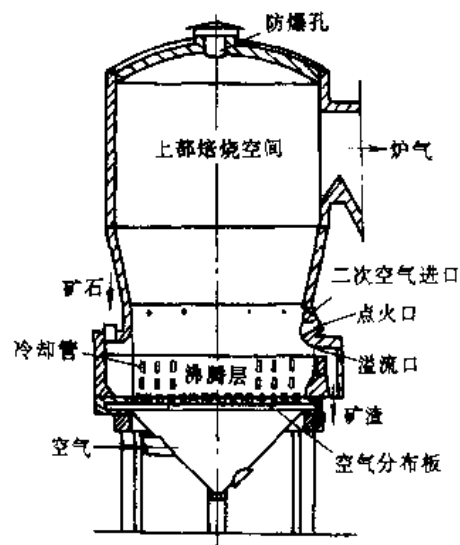


图16 流化焙烧炉

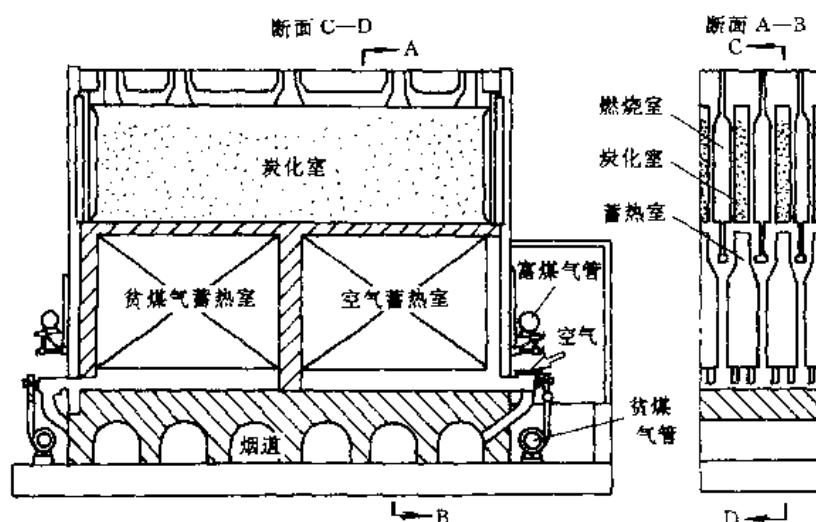


图 17 焦炉断面示意

开小孔的风帽。炉内流化床线速 $1\sim 3\text{m/s}$ ，焙烧强度 $15\sim 30\text{t}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ，流化床高 $0.9\sim 1.5\text{m}$ 。硫铁矿焙烧温度 $850\sim 950^\circ\text{C}$ ，锌精矿 $1070\sim 1100^\circ\text{C}$ 。

12. 冶金工业用炉

12.1. 焦 炉^[9,48]

焦炉亦称炼焦炉，将配煤在隔绝空气的条件下加热至 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 以制取焦炭的设备。焦炉生产的焦炭用于在高炉炼铁，并副产焦炉煤气（作城市煤气等）及多种炼焦化学产品。现代焦炉炉体主要由很多个炭化室、燃烧室和蓄热室构成，见图 17。炭化室宽 $0.4\sim 0.5\text{m}$ ，长 $10\sim 17\text{m}$ ，高 $4\sim 7.5\text{m}$ 。顶部有加煤孔和煤气上升管，两端用炉门封闭，燃烧室在炭化室两侧，由许多立火道构成，蓄热室在炉体下部，分空气蓄热室和贫煤气蓄热室，利用燃烧室出来的高温烟气预热用于燃烧的贫煤气和空气。焦炉主要部分用硅砖砌筑，火道温度达 1400°C 。焦炉系间歇操作，煤成焦时间约 $13\sim 18\text{h}$ 。

12.2. 冶金炉

用于炼铁的高炉、炼钢的转炉、平炉等参见铁；钢^[49]。

13. 机械工业用炉

13.1. 锻造加热炉^[50]

锻造加热炉按炉型可分为间歇式炉、炉床旋转炉、连续炉。按材料的加热方式可分为直接焰式、半间接式、无氧化加热方式、保护气氛式等，图 18 为无氧化加热炉。

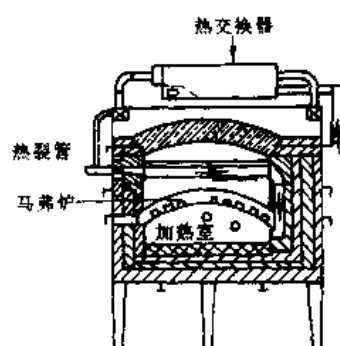


图 18 无氧化加热炉

13.2. 热处理炉^[50]

热处理炉（见图 19）是将金属材料进行退火、正火、淬火、回火或表面热处理（渗碳、氮化）使其具有某种性

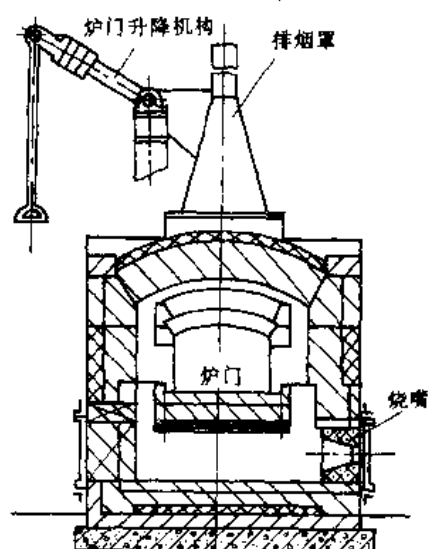


图 19 室式热处理炉

质的炉子，燃烧式热处理炉大多用直接焰式。

14. 建材工业窑炉

窑炉亦称窑，高温下（ $>800^{\circ}\text{C}$ ）以硅酸盐为主要原料烧制诸如陶瓷、水泥、玻璃和耐火材料等无机非金属建材的设备。

14.1. 构成

窑主要由供热、窑室、气体输送装置和物料传送装置等组成。

(1) 供热设备 硅酸盐工业大多采用煤、煤气、石油、天然气为燃料；设有专门的燃烧室，或燃料在窑室内燃烧，以供应所需热量。

(2) 窑室 放置所焙烧的物料或制品的生产空间，是完成煅烧工艺的场所。

(3) 气体输送装置 提供空气、排送烟气，包括鼓风机、烟囱等。

(4) 物料传送设备 可设置加料机、窑车等。为提高热效率，可增设废气余热利用装置及产品显热回收装置。

14.2. 分类

根据窑的形状，分为方形窑、圆形窑等；按照制品的

种类，分为陶瓷窑、水泥窑、玻璃窑、砖瓦窑等；从火焰流动的特征，分为横焰窑、升焰窑、倒焰窑等；根据所用燃料种类，分为烧煤窑、烧油窑、煤气窑等；根据物料输送方式可分为窑车窑、辊底窑、推板窑等；更为通用的是根据焙烧制品的状态、结合生产方式（连续式、间歇式）进行分类^[51]，见表6。间歇式窑的优点是生产的灵活性大，用得较多的是倒焰窑，见图20c。连续式窑（图20a、b、d、e）较之间歇式窑具有产量高、燃料消耗低、劳动条件好，易于机械化自动化等优点，是现代生产普遍采用的窑型。

表6 窑的分类

制品的物理状态	工业产品举例	连续式窑	间歇式窑
粉(块)状物料	石灰、耐火材料熟料、水泥熟料等	机械立窑、轮窑、回转窑等	普通立窑、穴窑
成型制品	陶瓷制品、建筑材料制品、耐火材料制品等	轮窑、隧道窑	倒焰窑、梭式窑、钟罩窑
熔融态物料	玻璃液等	池窑	坩埚窑

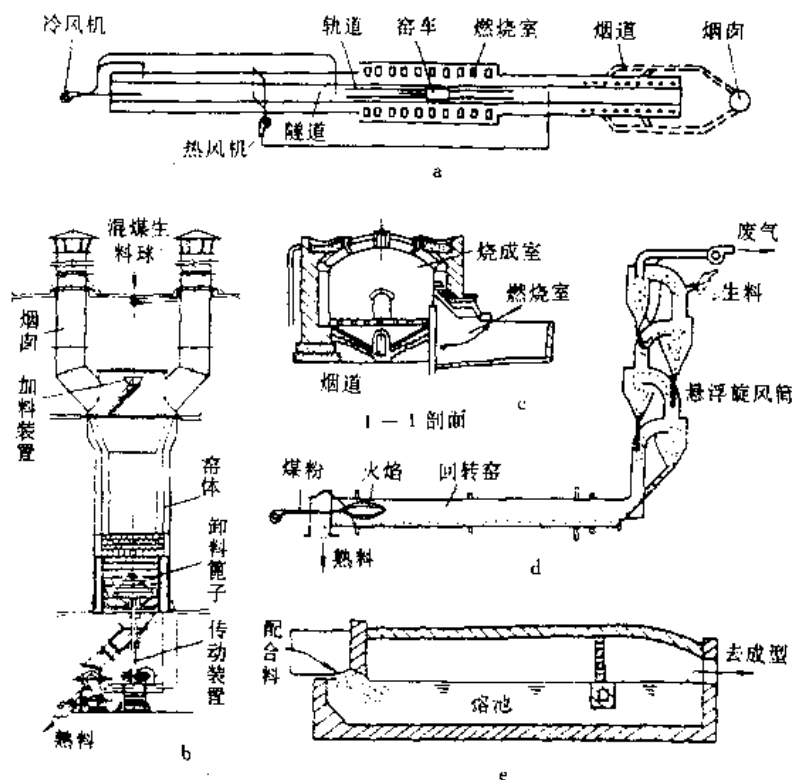


图20 几种典型燃烧炉窑结构示意图

a—隧道窑；b—机械立窑；c—倒焰窑；d—回转窑；e—池窑

15. 锅 炉

锅炉是将燃料燃烧产生的热量传给水,使水蒸发的设备。广泛应用于电站、化工、机械、冶金、纺织、造纸、食品等工业以及民用采暖等。

15.1. 构成

锅炉主要由以下部分构成。

- (1) 燃烧室(炉膛) 有燃烧空间和燃烧装置,使燃料燃烧以产生高温烟气。
- (2) 蒸发器(汽包)或蒸发管 水在其中蒸发。
- (3) 过热器 将来自蒸发器的饱和蒸汽加热,成为过热蒸汽。
- (4) 给水预热器(省煤器) 利用烟气余热加热给水。
- (5) 空气预热器 利用烟气余热加热空气。
- (6) 其他 通风装置、烟囱、净水设备、供水设备等。

15.2. 分类^[16]

15.2.1. 水管锅炉、火管锅炉

按传热面的形式分,锅炉有火管锅炉和水管锅炉。火管锅炉呈卧式筒形或立式筒形。燃烧烟气走管内,管子穿过汽包。火管锅炉多为小型锅炉,传热面积一般为 $10\sim 150\text{m}^2$,蒸汽压力低于 1MPa ,热效率 $75\sim 85\%$,一般采用强制通风,火管锅炉多属民用。但火车机车头都用火管锅炉。通常的火管锅炉见图 21。

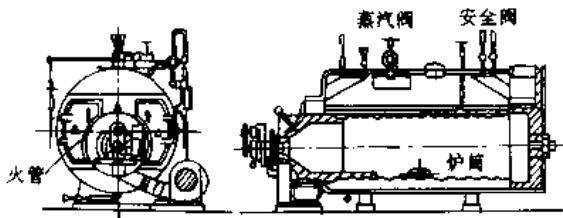


图 21 火管烟管组合锅炉

炉子的传热面主要由水管组成的锅炉称水管锅炉,燃烧在炉膛内进行,通常高温火焰和烟气以辐射传热的方式把热量传给密布在炉膛四壁上的称为水冷壁的水管。烟气离开炉膛后以对流传热方式加热过热器使蒸汽过热,再加热空气预热器中的空气。一般大中型、特大型锅炉都是水管锅炉。热效率达 $80\sim 93\%$ 。通常的水管锅炉见图 22。

15.2.2. 自然循环锅炉、强制循环锅炉和贯流锅炉

按水的循环方式,水管锅炉可分为:自然循环锅炉、强制循环锅炉和贯流锅炉。其循环原理见图 23。自然循

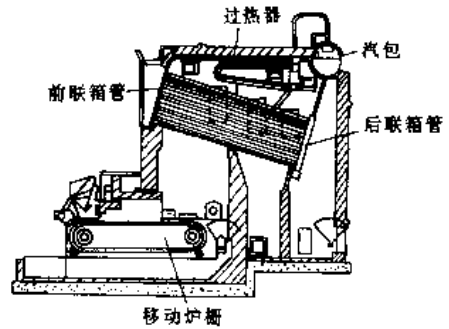


图 22 组合式水管锅炉

环锅炉是利用自然对流使水循环。炉膛里水管内的水受热后,部分变成气泡,因平均密度小而向上流动至汽包,分出蒸汽。汽包中温度较低的水由上流向下部,形成自然循环。强制循环锅炉是用循环泵使水循环,用于高压蒸汽锅炉。贯流锅炉是水不在锅炉内部循环,而是从管的一端由给水泵打入,在流动的同时与传热面接触,温度上升,成为蒸汽,由管的另一端排出。贯流锅炉可在超临界压力下运转。

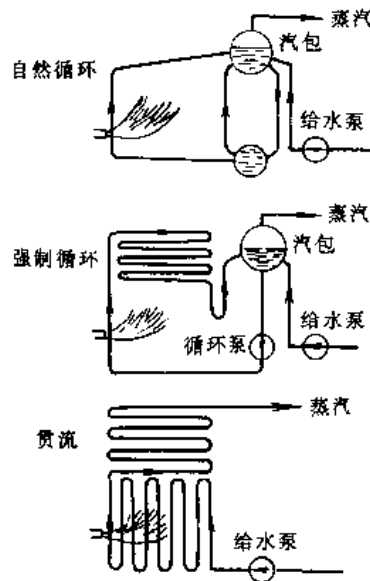


图 23 自然循环、强制循环和贯流锅炉的原理比较

15.2.3. 层燃炉、悬浮燃烧锅炉、流化燃烧锅炉

按燃料和燃烧方式的不同,锅炉可分为烧块煤的层燃炉、烧油、气或烧煤粉的悬浮燃烧锅炉及烧煤粒的流化燃烧锅炉,见图 24^[6]。流化燃烧锅炉能烧低品位煤,近年来有所发展。

15.2.4. 低压锅炉、中压锅炉、高压锅炉

按所产生的蒸汽压力,锅炉可分为:低压锅炉

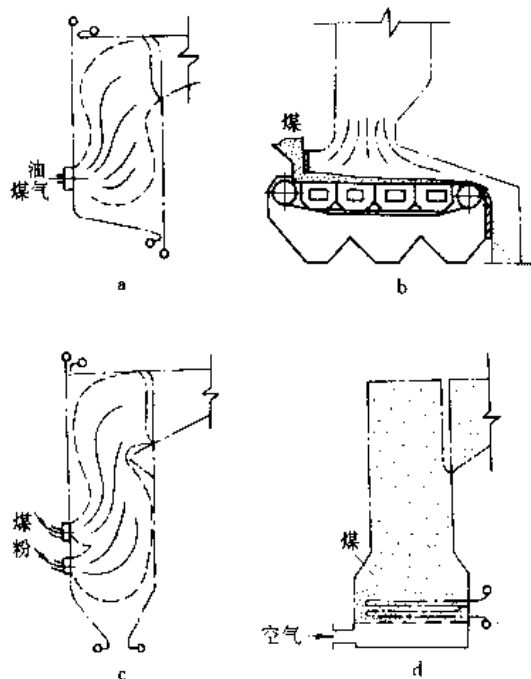


图 24 锅炉的不同燃烧方式
a—气体、液体燃料的室燃炉；b—层燃炉（煤）；
c—煤粉炉；d—流化床燃烧锅炉

(1.4MPa 以下)、次中压锅炉 (2.6MPa)、中压锅炉 (3.9MPa)、高压锅炉 (9.9MPa)、超高压锅炉 (13.8MPa)、亚临界压锅炉 (16.8, 17.5MPa)、超临界压锅炉 (>22.19MPa)^[6]。小蒸发量 (小容量) 锅炉一般采用较低蒸汽压力, 大中型锅炉采用高中压型, 容量巨大的锅炉, 则采用超高压、亚临界压甚至超临界压。

15.2.5. 电站锅炉、工业锅炉、机车锅炉、民用锅炉

按用途分, 锅炉可分为电站锅炉、工业锅炉、机车锅炉和民用锅炉等。电站锅炉用于燃料燃烧产生高压或中压蒸汽, 带动蒸汽透平发电。中国电站锅炉通常是烧煤粉的悬浮燃烧锅炉。特殊情况下是烧油气的, 中国生产的电

站锅炉, 其发电功率可自 3~600MW。大型电站锅炉见图 25。工业锅炉用于产生蒸汽, 作为工厂的热源、调湿、或作化工原料等。大型炼油厂、化工厂、钢铁厂、机械厂常有自己的自备电站, 既产汽, 也发电, 热电联用。机车锅炉是火管锅炉, 烧煤或烧重油, 产生蒸汽, 推动车轮。民用锅炉通常是小型的水管或火管锅炉, 用于产生蒸汽或热水, 作为取暖或开水。

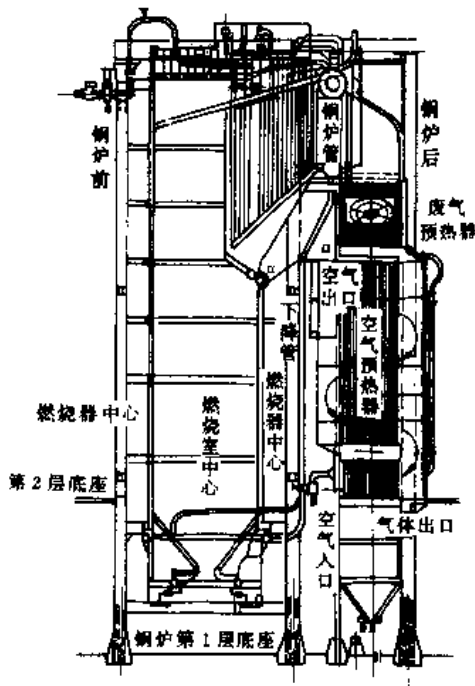


图 25 大型电站锅炉

15.3. 中国锅炉的容量与参数系列^[6]

15.3.1. 工业锅炉的容量、参数系列

中国工业锅炉的容量与参数系列见表 7。

15.3.2. 电站锅炉的容量、参数系列

中国电站锅炉的容量与参数系列见表 8。

表 7 中国工业锅炉的容量、参数系列

参 数			容量, kg/s	备 注
蒸汽压力 (绝对压力), MPa	蒸汽温度, C	给水温度, C		
0.7	饱和	20	0.023 (0.1) ^① ; 0.056 (0.2); 0.111 (0.4); 0.194 (0.7); 0.278 (1); 0.417 (1.5); 0.556 (2); 0.833 (3)	
0.9	饱和	20	0.028 (0.1); 0.056 (0.2); 0.111 (0.4); 0.194 (0.7); 0.278 (1); 0.417 (1.5); 0.556 (2); 1.111 (4)	

续表

参 数			容量, kg/s	备 注
蒸汽压力 (绝对压力), MPa	蒸汽温度, °C	给水温度, °C		
1.4	饱和	50	0.417 (1.5); 0.556 (2);	5.556kg/s (20t/h) 以上未定
	250		0.833 (3); 1.111 (4); 1.667 (6);	
	300		2.778 (10); 4.167 (15);	
	350		5.556 (20)	
1.7	350	100	1.667 (6); 2.778 (10); 4.167 (15);	5.556kg/s (20t/h) 以上未定
	375		5.556 (20)	
2.6	400	100	1.667 (6); 2.778 (10); 4.167 (15);	5.556kg/s (20t/h) 以上未定
	450		5.556 (20)	
3.9	450	172	9.722 (35)	

① 括号内数字的单位为 t/h, 供参考, 下同。

表 8 中国电站锅炉参数、容量系列^①

参 数			容量, kg/s	发电功率, MW
蒸汽压力 (绝对压力), MPa	蒸汽温度, °C	给水温度, °C		
2.5	400	105	5.56(20) ^②	3
3.9	450	145~155	9.72(35); 18.06(65)	6, 12
		165~175	36.11(130)	25
9.9	540	205~225	61.11(220); 113.9(410)	50, 100
13.8	540/540 ^③	220~250	116.7(420); 186.1(670)	125, 200
16.8	540/540 ^③	250~280	284.7(1025)	300
17.5	540/540 ^③	260~290	284.7(1025); 557.8(2008)	300, 600

① 中国电站锅炉新订标准草案 (1986); ② 括号内数字的单位为 t/h, 供参考, 下同; ③ 再热蒸汽温度。

16. 燃烧炉炉墙结构和材料

16.1. 炉墙结构

燃烧炉炉墙应满足耐热性、隔热性、密封性的要求, 同时也应具有足够的机械强度, 并要求其重量较轻、结构较简单、价格较低等。这常使炉子的炉墙由几层组成: 内层能承受高温, 常用耐热材料制成, 即用耐火砖砌成, 或用耐火混凝土浇制, 或用耐火纤维毡衬里; 然后是隔热层, 采用隔热性能较好, 但只能承受不很高温的保温材料来制作, 例如岩棉板、硅藻土焙烧板、硅藻土砖、优质红砖等。耐热层和隔热层之间通常应有膨胀缝, 填以石棉绳或耐火纤维。这两层一般还不易保持良好的密封性, 故不少燃烧炉在炉墙外面再用密封材料如石棉沥青膏涂层等抹面 (内设置铁丝网), 大、中型燃烧炉、一般炼油化工用炉在最外层有薄钢板外壳, 通常还利用表面钢板, 主要是钢架结构在其内侧, 一定间距内焊上耐热钢件, 固定耐热、隔热材料, 以承受部分炉墙的重量 (垂直方向上也有膨胀缝), 并挽住炉内炉管, 以维持其相对的位置等。各种工业燃烧炉的炉墙具体结构, 可参见有关专著^[3, 8, 52]。

16.2. 耐火材料与隔热材料

常用的耐火材料有耐火砖、耐火混凝土和耐火纤维毡三大类^[3, 50, 52], 见耐火材料。

耐火砖主要有以下几种。

(1) 普通耐火砖 普通耐火粘土砖, 轻质耐火粘土砖, 不少燃烧炉普遍使用, 诸如炼油厂管式炉的方箱炉、斜顶炉、立式炉、圆筒炉的砖结构炉墙的耐火层、燃烧器的燃烧道、火墙等。

(2) 普通高铝砖 耐温较高, 用作高强燃烧器的预燃层耐火层等。

(3) 轻质高铝砖 耐温较高用作烃类转化炉、裂解炉砖结构炉墙的耐火层, 水泥回转窑内衬等。

(4) 硅砖 常用作焦炉炉壁、炼钢平炉和玻璃熔窑等的炉顶等;

(5) 铬砖, 用于平炉等。

(6) 镁性砖 用于碱性炼钢炉的炉底、炉壁。

(7) 碳化硅砖 用于隧道式窑、马弗炉等。

耐火混凝土种类繁多, 性能各异, 使用场合也各不相同, 耐火混凝土由胶结剂、集粒和掺合料组成。胶结剂主

要有矾土水泥、低钙铝酸盐耐火水泥;集粒和掺合料有陶粒、轻质粘土砖、砂、蛭石等(掺合料一般与集粒的材料相同,但粒度要细)。耐火混凝土在管式炉上得到广泛应用,它使炉墙结构简化,厚度减薄,重量减轻,其最大优点是适用于炉墙形状复杂的场合。

耐火纤维毡是新型的耐火材料,已开始用作管式炉等燃烧炉炉墙的耐火层,其优点是耐热、隔热性能都较好,故与其他耐火材料相比,可在同等条件下获得最薄最轻的炉墙。但因其价格较贵,只用作耐火层,保温层一般用价格便宜得多的岩棉板或矿渣棉板,用保温钉、垫片和螺母将毡子固定在炉子表面钢板上。

隔热材料亦称保温材料。常用的隔热材料有:硅藻土制品(硅藻土粉、硅藻土保温砖、硅藻土焙烧板)、石棉制品(石棉绳、石棉板、石棉灰)、蛭石制品(膨胀蛭石、水泥蛭石板、水玻璃蛭石板)、珍珠岩制品(膨胀珍珠岩、水泥珍珠岩、水玻璃珍珠岩)、矿渣棉制品(矿渣棉、沥青矿渣棉毡),以及岩棉板等^[3]。

16.3. 金属管材

16.3.1. 钢管^[3,52]

石油化工厂的各种管式加热炉、动力厂的各种水管锅炉,在辐射室(炉膛)和对流室都设有管排。特别是在辐射室内炉管表面受到火焰的强烈热辐射,对炉管的选材很严格。

锅炉炉膛内水冷壁管排,其外侧有高温火焰烟气,但因其内侧为水介质,使管壁金属温度得以降低,管排一般选用优质碳钢的无缝钢管,但对高压、超高压锅炉则选用低合金钢管。关于锅炉的蒸汽过热器和再热器,因管子外部为高温烟气,内部为高温蒸汽,故管壁蒸汽温度较高;同时,管子内外壁分别与受蒸汽和烟气的腐蚀,故对过热器和再热器的钢材要求较高,一般低中参数的锅炉宜用优质碳钢或低合金钢,对高参数和超高参数的锅炉则用低合金钢或高合金钢,对于锅炉省煤器(给水预热器),因内部为水介质,管外烟气温度此时也已较低,一般对高参数锅炉采用优质碳钢,中、低参数锅炉采用普通碳钢。关于空气预热器,一般用普通碳钢。

对于炼油、石油化工厂的各种管式加热炉,其辐射室炉管材质亦因工艺条件而异。原油常压蒸馏装置的加热炉,其出口炉管管内油气温度一般为365℃,故常压炉管一般选用20号无缝钢管或Cr5Mo低合金钢管;减压蒸馏装置的加热炉,出口炉管管内油气温度约405℃,故减压炉管一般选用Cr5Mo低合金钢管;对于烃类裂解制乙烯炉,辐射室炉管出口温度(裂解气)可高达780~900℃,通常选用离心浇铸的25%Cr-20%Ni高合金钢管(钢号HK-40)作为裂解反应管,可耐1050℃高温。为了进一步提高炉管表面热强度,还选用可耐1100℃高温的

25%Cr-35%Ni的HP-40高合金钢。烃类蒸汽转化炉的炉管出口温度800~820℃,压力2~3MPa,采用25%Cr-20%Ni的HK-40作为炉管,其集气管等部分则选用具有良好加工性能的Incoloy800高合金钢(Cr 21%,Ni 33%,Ti 0.3%,Al 0.3%)。

16.3.2. 金属部件、配件^[3,6]

锅炉汽包因其直径大,筒壁厚,重量重,为了安全,大型锅炉汽包都放在炉膛外面,使它不与火焰直接接触,通常采用低合金钢制作。

石油化工厂管式炉炉膛内的管板和管架是为了支持炉管重量的构件,由于与高温烟气直接接触,一般均采用耐热铸铁(中硅球墨铸铁)和耐热铸钢(铬镍钢)。炉管配体还有回弯头、急弯弯头等,一般采用低合金钢。

17. 燃烧炉发展方向

17.1. 提高热效率、节约能源^[53]

各类燃烧炉的热效率有很大的差异,有的燃烧炉低达20~30%,有的可高达92%(见表3),当然热效率低的燃烧炉,其节能的潜力很大,近年来不少窑炉为了提高热效,增设了废气余热回收装置,如原料预热器,空气预热器和废热锅炉等^[61];焦炉则采用干法熄焦,回收其显热^[48];对于电站锅炉,采用高温高压的高参数锅炉以提高热电转换效率^[62];对于炼油、石油化工管式炉,设法改进燃烧器^[54]、降低过剩空气率^[54]、降低排烟温度^[55](但保持在露点以上,避免烟气中SO₂导致腐蚀)以及减少炉墙热损等^[56],以提高热效。

17.2. 污染防治^[53,54]

主要为减少烟气对大气污染,包括燃料的预先脱硫、烟气脱硫,采用低NO_x的燃烧器等。此外还要控制喷嘴噪声,包括喷嘴四周加隔音罩,使用低噪声燃烧器等。

17.3. 连续化、大型化^[53]

一般来说,加热炉的大型化,以及操作的连续化可相对节省投资,减少生产费用,提高经济效益,当然大型化对每类炉子需具体分析,适度为好。

17.4. 采用新工艺技术

循环流化燃烧锅炉可扩大燃煤来源,使用低热值的石煤等,还可减少SO₂、NO_x污染,是洁净煤技术,国内外锅炉发展的新方向^[57,58]。采用热电联产,采用煤气化燃气-蒸汽联合循环系统都在开发中^[63];对于炼油、石油化工管式炉,利用计算技术,对炉膛传热、对流段传热,结合管内流体的相变和化学变化,进行优化设计和优化操作,亦是发展方向^[39]。

参考文献

- [1] 化学工程手册编辑委员会编,《化学工程手册》,第8篇,《传热设备及工业炉》,227,228页,化学工业出版社,北京,1987年。
- [2] 国井大藏,“炉上燃烧装置”,11~53页,金沢科学技术社,東京都,1976。
- [3] 钱家麟、于遵宏、王兰田,《管式加热炉》,6~42,140~164,276~513页,烃加工出版社,北京,1987年。
- [4] 化学工学协会编,“化学工学便覧”,改訂五版,1045~1048页,丸善株式会社,東京都,1988。
- [5] 中央熱管理協會編,“熱管理便覧”,改訂三版,163~235页,丸善株式会社,東京都,1972。
- [6] 冯俊凯、沈幼庭,《锅炉原理及计算》,第二版,3~36,257~324,590~641页,科学出版社,北京,1992年。
- [7] Perry, R. H., “Chemical Engineers' Handbook”, 6th ed., pp. 9 75~9 81, McGraw-Hill, New York, 1984。
- [8] 化学工学協會編,“加熱炉”,2~12页,丸善株式会社,東京都,1971。
- [9] 中国冶金百科全书编委会,《中国冶金百科全书·炼焦化工卷》,87~126,286,426页,冶金工业出版社,北京,1992年。
- [10] 中国大百科全书化工编辑委员会,《中国大百科全书·化工卷》,453~455页,中国大百科全书出版社,北京,1987年。
- [11] 同[10],751页。
- [12] 同[10],738页。
- [13] 同[10],616页。
- [14] 中国石油化工总公司生产部编,《石油化工产品大全》,1~20,166页,中国石化出版社,北京,1992年。
- [15] Белокопы, Нефтяная Промышленность, 1, 3, 104(1941)。
- [16] Lobo, W. E., Evans, J. E., *Trans. A. I. Ch. E.*, **35**, 743~778(1940)。
- [17] Wimpess, R. N., *Petroleum Refiner*, **42**(10), 115~126(1963)。
- [18] Lobo, W. E., *Chem. Eng. Prog.*, **70**(1), 65(1974)。
- [19] Wimpess, R. N., *Chem. Eng.*, **85**(12), 95~162(1978)。
- [20] 佐野司郎,化学工場,6(12),95~100(1962)。
- [21] Бахашвили, Ч. А., 著,王兰田译,《无焰板式喷嘴双辐射墙管式炉》,81~96页,燃料化学工业出版社,北京,1973年。
- [22] Siddall, R. G., Selcuk, N., *J. Inst. Fuel*, **49**(9), 122~126(1976)。
- [23] Hottel, H. C., Cohen, E. S., *AIChEJ*, **4**(1), 3~14(1958)。
- [24] Hottel, H. C., Sarofin, A. F., “Radiative Transfer”, pp. 450~488, McGraw-Hill, New York, 1967。
- [25] Roesler, F. C., *Chem. Eng. Science*, **22**, 1325~1336(1967)。
- [26] Stewart, F. R., Cannon, P., *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **14**, 245~262(1971)。
- [27] 谷口博,“日本機械学会論文集”,**36**(284), 610~621(1970); **39**(324), 2473~2483(1973)。
- [28] Howell, J. R., “Application of Monte Carlo to Heat Transfer Problems, *Advances in Heat Transfer*”, pp. 5~37, 1958。
- [29] Lihou, D. A., *Trans. I. Chem. Eng.*, **55**, 225~242(1977)。
- [30] 石油化工规划院编,《管式加热炉工艺计算》,10~20页,燃料化学工业出版社,北京,1974年。
- [31] 化学工业部第一设计院,化工设计与开发(加热炉专业), (2), 65~71(1980)。
- [32] 于遵宏、沈才大,化工学报, (2), 143~163(1980)。
- [33] 于遵宏、沈才大,化工设计与开发, (1), 21~35(1979)。
- [34] 王应时、范维澄、周力行、徐旭常编,《燃烧过程数值计算》,134~203页,科学出版社,北京,1986年。
- [35] 郭树方,化工学报, (3), 255~264(1980)。
- [36] 刘振法、黄祖祺、杨光炯、钱家麟,化工学报, **42**(4), 416~422(1991)。
- [37] 萧家治、杨光炯、黄祖祺、钱家麟,化工学报, **41**(2), 147~153(1990)。
- [38] 李勇、杨光炯、黄祖祺、钱家麟,石油学报(石油加工), **6**(4), 68~78(1990)。
- [39] 黄祖祺、杨光炯、于遵宏、张宗贤,《石油化工管式炉的模拟与计算机计算》,443~532页,化学工业出版社,北京,1993年。
- [40] 山崎大藏,日本石油学会誌, **15**(10), 821~825(1972)。
- [41] 佐藤武比占,日本石油学会誌, **15**(10), 826~830(1972)。
- [42] 同[10], 706页。
- [43] 李作政、冷寅正,《乙烯生产与管理》,69~129页,中国石化出版社,北京,1992年。
- [44] 同[10], 553页。
- [45] 同[10], 189~192页。
- [46] 同[10], 211页。
- [47] 同[10], 139页。
- [48] 同[10], 332页。
- [49] 化工百科全书编辑委员会,《化工百科全书》,第5卷,514页,化学工业出版社,北京,1993年。
- [50] 中国机械工程学会热处理专业学会《热处理手册》编委会编,《热处理手册》,第3卷,165页,机械工业出版社,北京,1992年。
- [51] 同[10], 719页。
- [52] 冶金工业部《筑炉工手册》编写小组,《筑炉工手册》, 132~312页,中国工业出版社,北京,1970年。
- [53] 檀上弘行、内藤寅治、吉本弘,“工業窑炉”,別冊化学工業, **32**(6), 17~21(1988)。
- [54] Grag, A., *hydrocarbon processing*, **68**(8), 71~72(1989)。
- [55] Siegel, J. H., *Hydrocarbon Processing*, **69**(11), 59~61(1990)。
- [56] Fehr, M., *Hydrocarbon Processing*, **67**(11), 93~96(1988)。

- [57] Reh, L., "Cleaner Energy from Coal with Circulating Fluid Beds", in "Proceedings of the 2nd International Symposium on Coal Combustion", pp. 44~57, China Machine Press, Beijing, 1991.
- [58] Sulaiman, M. Z., *Fuel*, **70**(2), 169~176(1991).

ranliao de yingyong he pingjia

染料的应用和评价 Dyes Applications and Evaluations

张壮余 大连理工大学化工学院精细化工系

1. 概述.....	346	4.2. 非纺织品的染色.....	353
1.1. 染料应用的定义.....	346	4.2.1. 皮革的染色.....	353
1.2. 染料应用的范围.....	346	4.2.2. 毛发的染色.....	353
1.2.1. 纺织品的染色及印花.....	346	4.2.3. 纸张及文具用品的着色.....	354
1.2.2. 涂料及其他物料的着色.....	346	4.3. 溶剂染色.....	354
1.2.3. 非纺织品的染色或着色.....	346	4.4. 有机颜料着色.....	354
1.2.4. 在生物、医药及食品等方面的应用.....	346	5. 织物印花.....	354
1.2.5. 在高新技术领域内的应用.....	346	5.1. 织物印花的方式.....	354
2. 染色理论.....	346	5.2. 织物印花后的加工工艺.....	354
2.1. 染料在水溶液中的聚集现象.....	346	5.3. 直接印花.....	354
2.2. 染色平衡.....	346	5.3.1. 还原染料的直接印花.....	354
2.2.1. 染色平衡的等温吸附线.....	346	5.3.2. 活性染料的直接印花.....	354
2.2.2. 弗罗因德利希型等温吸附线.....	346	5.3.3. 涂料印花.....	355
2.2.3. 朗缪尔型等温吸附线.....	347	5.3.4. 转移印花.....	355
2.2.4. 能斯脱型等温吸附线.....	347	5.3.5. 涤/棉混纺织物的直接印花.....	355
2.3. 染色平衡热力学.....	347	5.3.6. 喷射印花.....	355
2.3.1. 化学势与亲和力.....	347	5.4. 织物的拔染印花与防染印花.....	355
2.3.2. 染色热.....	347	5.4.1. 拔染印花.....	355
2.3.3. 染色嫡.....	348	5.4.2. 防染印花.....	356
2.4. 染色动力学.....	348	6. 染料的评价.....	356
3. 染料在纤维内的固色.....	349	6.1. 染料的检测.....	356
4. 各类染料的染色与着色.....	350	6.1.1. 染料的溶解性及溶解度.....	356
4.1. 纺织品的染色.....	350	6.1.2. 染料的纯度及强度.....	356
4.1.1. 酸性染料的染色.....	350	6.1.3. 染料的分离及属性鉴定.....	356
4.1.2. 媒介染料及络合金属染料的染色.....	350	6.2. 染料在纺织品上属性的鉴定.....	356
4.1.3. 直接染料的染色.....	351	6.3. 染料的分析与剖析.....	356
4.1.4. 显色染料在纤维内的生成法.....	351	6.4. 颜色牢度的测定.....	357
4.1.5. 还原染料与硫化染料的染色.....	351	6.4.1. 颜色牢度的定义.....	357
4.1.6. 活性染料(反应性染料)的染色.....	351	6.4.2. 颜色牢度的评级标准.....	357
4.1.7. 分散染料的染色.....	352	6.4.3. 各种颜色牢度的测定与评级.....	357
4.1.8. 阳离子染料的染色.....	352	参考文献.....	358
4.1.9. 混纺织品的染色.....	353	基本参考文献.....	359
4.1.10. 涂料染色.....	353		

1. 概述

近年来,随着科学的发展,染料应用所涉及的范围已由纺织品扩展到非纺织品,由印染、着色扩展到染料不以显现颜色的其他特性功能方面的应用,并逐渐发展成为涉及多种科技与工业的边缘性学科。

1.1. 染料应用的定义

有机染料(或颜料)在大部分情况下是在水介质中(个别情况在溶剂中)以溶解的或分散的形式对纺织品或其他基质染色使其具有一定的颜色牢度;或利用其本身所具有的对光、电、热、压力以及化学活性等的特性功能,不以着色为目的在其他领域内的应用,称为染料的应用。

1.2. 染料应用的范围

1.2.1. 纺织品的染色及印花

染料(或颜料)在水介质中以溶解或分散的形式,在规定的染色条件下,对纺织品以物理化学的平衡吸附、扩散与某种物理性的或化学性的结合,使之具有颜色。染色是一个复杂的物理化学过程,它涉及到诸如染液的性质、染料在两相之间的转移、分配以及染料本身的化学性质等。

染料或颜料以机械或手工对纺织品进行局部加工,使之获得有色的花纹或图案,称之为印花。印花是通过印花浆料传递来达到印花目的的,它与染色除工艺有所不同外,无本质上的差别。

1.2.2. 涂料及其他物料的着色

非水溶性染料、颜料(包括色淀)经表面处理后,可用作涂料、油墨、塑料与橡胶制品等的着色剂。水溶性染料则应先制成调色剂或色淀,才可用于着色。它们借机械的作用固于物体的表面或物料之中。

1.2.3. 非纺织品的染色或着色

皮革、毛皮、纸张及文教用品等经用染料或颜料(或色淀)进行染色或着色而使它们具有色泽。作为黄、品红、青三原色成色剂组分的彩色胶片,也可认为是着色的一种形式。

1.2.4. 在生物、医药及食品等方面的应用

见食品、药品及化妆品用色素。

1.2.5. 在高新技术领域内的应用

染料除了作为有色物质对纺织品、纸张、毛皮、皮革制品等的染色与印花以及作为颜料或色淀做成涂料使塑

料、橡胶制品着色外,近年来,随着电子工业、信息工业等高新技术的兴起,对具有各种特殊功能染料的需求与日俱增,如在军事上用的红外吸收染料、太阳能转换染料、激光染料、包括液晶染料在内的信息显示及纪录染料以及用于医疗的药物染料等,它们又称之为功能性染料或色素(见功能性色素)。

2. 染色理论

2.1. 染料在水溶液中的聚集现象^[1~2]

染料在水溶液中的聚集对染色有很大的影响。离子型染料如酸性、直接、阳离子染料等在水介质中或多或少呈现这种现象。

影响染料在水溶液中聚集的主要因素是温度及其他离子的存在。温度增高,有利于解聚集;电解质浓度的增大,促使染料聚集,最终导致盐析。聚集现象影响了染料阴离子在染浴中的运动和发色强度、在纤维表面的吸附和在其内部的扩散与固色。在升温情况下染色可获得较好的效果。

2.2. 染色平衡^[3~4]

染色过程是染料由染浴相向纤维相聚集的一个相转移过程。它可用化学位的变化来衡量。染色理论的研究属于物理化学的范畴,故又称染色的物理化学。

在一定的染浴组成中,当温度、压力、染液pH值等不变的情况下,染料不断地被纤维所吸附,染色速度逐渐变慢,当其为零时,即达到了平衡。染色平衡是一种动平衡,是研究在染色过程中染料在染浴与纤维之间平衡分配的半定量的实验手段。

2.2.1. 染色平衡的等温吸附线

在一定的染色体系中,在某温度时,在染色过程中,纤维吸附染料量 $[D]_f$ 随染料用量的增加而增大,随染色时间的延长而增大。但是,当达到平衡时,其平衡吸附量不会因染料量增加而增加,也不会因染色时间延长而增大。此量为在该温度时的饱和值 $[S]$,即平衡吸附量。以 $[D]_f$ 对染浴浓度 $[D]_s$ 作图,所得曲线称为染色平衡的等温吸附线,如图1所示。

2.2.2. 弗罗因德利希型等温吸附线

这是一个经验公式,纤维上的染料浓度 $[D]_f$ 与染浴中的染料浓度 $[D]_s$ 的一次方成正比。

$$[D]_f = K[D]_s^n \quad 0 < n < 1 \quad (1)$$

此属物理性吸附,直接染料、还原染料及活性染料等在对纤维素纤维染色时的非定位吸附,符合本吸附方程式(见图2)。

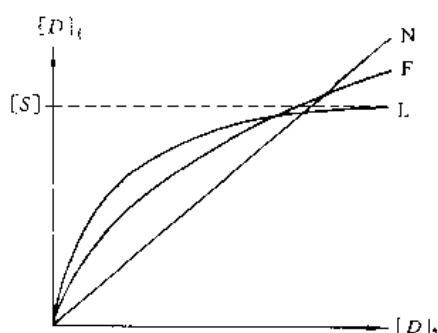


图1 染色平衡的等温吸附线

N—能斯脱型 (Nernst);

F—弗罗因德利希型 (Freundlich);

L—朗缪尔型 (Langmuir)

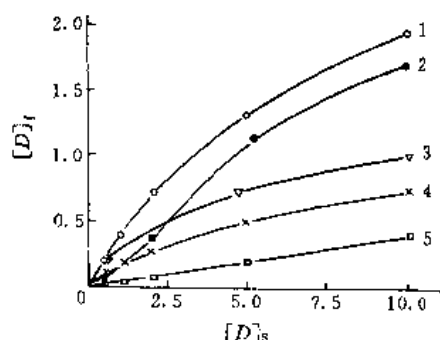


图2 CI直接蓝1(浓度0.05g/L)在纤维素纤维上的等温吸附

1—铜氨纤维; 2—纤维素纤维; 3—丝光棉;

4—棉布; 5—氧化纤维素

2.2.3. 朗缪尔型等温吸附线

若染料在纤维内是定位吸附,即在纤维内特定的染席上固色时,属朗缪尔型等温吸附,以式(2)表示。

$$\frac{[D]_f}{[S] - [D]_f} = k [D]_s \quad (2)$$

$$\text{或} \quad \frac{1}{[D]_f} = \frac{1}{k [S]} \frac{1}{[D]_s} + \frac{1}{[S]} \quad (3)$$

由(3)式可见,随着 $[D]_s$ 增大, $[D]_f$ 就逐渐接近 $[S]$ 值,即纤维上的染料量趋近于纤维吸附的饱和值。

阴离子酸性染料或阳离子染料之染蛋白质纤维或聚丙烯纤维(腈纶)属此吸附类型。

2.2.4. 能斯脱型等温吸附线

若染料在纤维与水介质之间的分配符合亨利定律,属能斯脱等温吸附线,见式(4)。

$$\frac{[D]_f}{[D]_s} = K \quad (4)$$

以 $[D]_f \sim [D]_s$ 作图,得一直线,其斜率为分配系数 K ,即为染料在纤维内与水介质中溶解度之比值(见图3)。

非离子型分散染料染涤纶、醋酸纤维时符合本吸附方程式。染料的上染量取决于 K 值的大小, K 值大则有

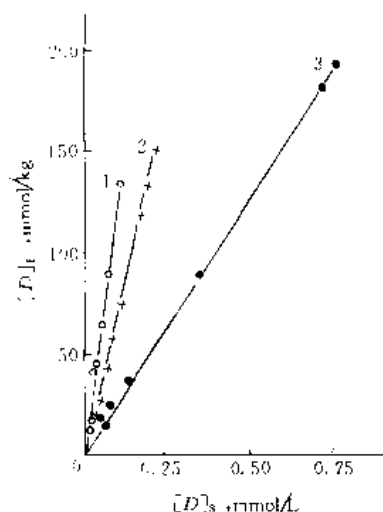


图3 CI分散红15染涤纶的能斯脱等温吸附线

1—89.3°C; 2—100.0°C; 3—120.0°C

利于上染。

2.3. 染色平衡热力学

2.3.1. 化学势与亲和力

染色平衡可用热力学的方法来处理。用状态函数化学势(μ)来表示其强度因素。染色的推动力是染料在染浴相的标准化学势(μ_s°)与染料在纤维相的标准化学势(μ_f°)之差。

$$-\Delta\mu^\circ = -(\mu_f^\circ - \mu_s^\circ) = RT \ln \frac{a_f}{a_s} \quad (5)$$

式中 μ_s°, μ_f° ——分别为染料在染浴相与纤维相中的标准化学势(若染料活度 a 为1), J/mol;

T ——热力学温度, K;

R ——气体通用常数, J/(mol·K);

a_f, a_s ——分别为染料在溶液内及纤维内的活度,可以浓度来代替, mol/cm³;

$\Delta\mu^\circ$ —— μ_f° 与 μ_s° 之差, J/mol。

在某温度时,纤维内染料的标准化学势与染浴中染料的标准化学势之差的负值($-\Delta\mu^\circ$)为其标准亲和力。它可看成是在标准状态下,染料由染浴中转移到纤维内趋势的一种量度。亲和力具有状态函数的特性,在一定的温度、压力条件下,对特定纤维染色时有其定值,可相互比较。

亲和力的计算较为复杂,它与染料和所染的纤维有关,特别是对 a_s 与 a_f 值的求算,涉及因素较多,可参看有关专著。

2.3.2. 染色热^[5]

在染色过程中,染料由染浴转移到纤维内所产生的

热效应,称之为染色热。标准染色热(ΔH°)被定义为当一微量染料由染料活度为1的染浴中转移到染料活度为1的纤维内所产生的热量。染色热的数值较小,很难由实验方法测出。在一定的染色温度范围内,可把它作为一个常数处理。 $\Delta\mu^\circ$ 与 ΔH° 之间的关系如下式所示:

$$\frac{\Delta\mu^\circ}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T} + C \quad (6)$$

以 $\frac{\Delta\mu^\circ}{T} \sim \frac{1}{T}$ 作图,得一直线,其斜率为 ΔH° (图4)。 ΔH° 为一负值,说明染色是一个放热过程。亲和力($-\Delta\mu^\circ$)则随温度的上升而下降。

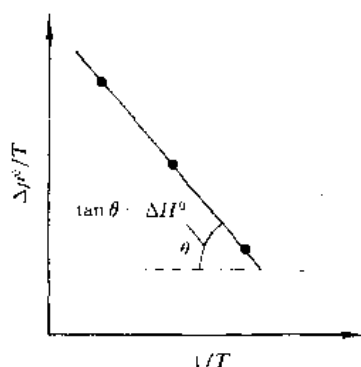


图4 图解法求染色热

若已知在 T_1 时的 $\Delta\mu_1^\circ$ 及 ΔH° ,则可按(7)式求 T_2 时的 $\Delta\mu_2^\circ$:

$$\Delta H^\circ = \left(\frac{\Delta\mu_1^\circ}{T_1} - \frac{\Delta\mu_2^\circ}{T_2} \right) / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7)$$

2.3.3 染色熵

从热力学第二定律,由染色热与亲和力可求得染色前后熵的变化,称之为染色熵(ΔS°)。染色熵(ΔS°)与($\Delta\mu^\circ$)和(ΔH°)的关系如(8)式所示:

$$\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

在一定的温度范围内, ΔH° 可视为常数。以 $-\Delta\mu^\circ$ 与 T 作图,得一直线,其斜率为 ΔS° ,如图5所示。熵是状态函数,表示体系的紊乱度。染色熵常为负值,说明当染料由

染浴被吸附到纤维内之后,其紊乱度降低了。染色熵是对染料在纤维内受制约的一种估计。

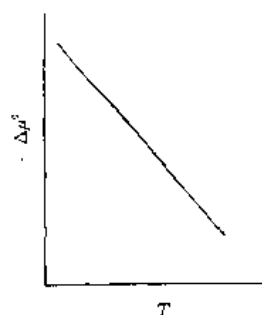


图5 图解法求染色熵

亲和力、染色热与染色熵是染色热力学的重要函数,其中以亲和力更为重要,它反映了染色过程中染料在染浴与纤维之间的平衡分配关系。

2.4 染色动力学^[3]

染料由染浴转移至纤维内的动力学性质可以染色速度来表示,即染料的上染量随时间而变化($d[D]_t/dt$)。染料的上染曲线如图6所示。

染料的上染速度在达到平衡前是变值。若纤维所吸附的染料量为平衡吸附量一半所需的时间时,称之为半染时间($t_{1/2}$),它是染色速度的一种表示方法,如图7所示。

半染时间愈短,染料趋向平衡的速度就愈快。生产上常选用($t_{1/2}$)相接近的染料染色,以获得较为满意的染色效果。

染料由染浴转移至纤维内部要经过以下4个阶段:

- (1) 染料由染浴扩散至纤维的表面;
- (2) 染料在纤维周围扩散界面层的扩散;
- (3) 染料被吸附在纤维外层表面上;
- (4) 染料扩散进入纤维内部(吸着)。

(1)、(2)与(4)3个阶段较为重要。染料与纤维之间发生化学反应形成共价键、配位键或其他相互作用在第(4)阶段。

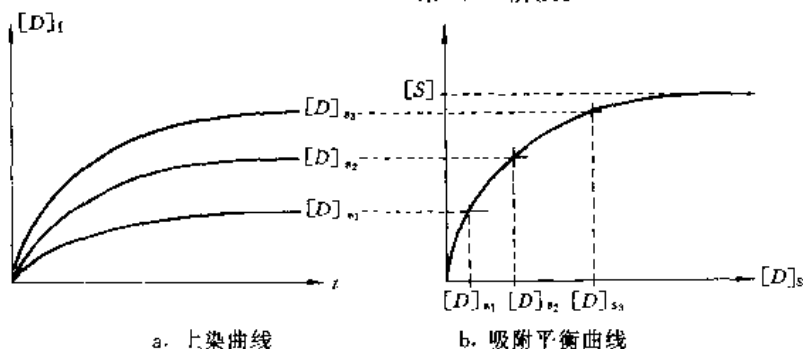
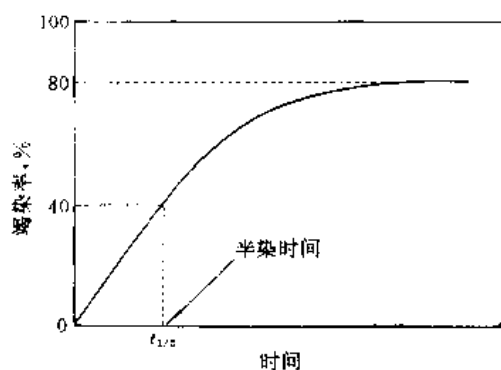


图6 染色过程的图解法

$[D]_s$ —染液浓度, mmol/L; $[D]_t$ —纤维上浓度, mmol/kg (更确切应是 mmol/纤维体积);

$[S]$ —饱和值, mmol/kg; t —染色时间, s

图7 染色上染曲线 ($t_{1/2}$) 表示图

染料在纤维内的扩散可通过菲克 (Fick) 定律来描述^[6]。有两种扩散情况。

(1) 稳定态扩散 即扩散速度不随时间变化, 可用菲克第一定律表示:

$$F = -\frac{dS}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (9)$$

式中 $\frac{dS}{dt}$ ——单位时间单位面积上由 x 方向通过的染料量, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;

F ——通量, 即在单位截面积 (cm^2) 上单位时间 (s) 内由 x 方向通过的染料量 (mol) 与浓度梯度 $\frac{dc}{dx}$ (mol/cm^4) 成正比, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;

D ——扩散系数, 负数表示扩散方向与浓度增加的方向相反, 即由浓度高处向浓度低处扩散, cm^2/s 。

(2) 非稳定态扩散 要用菲克第二定律来描述扩散体系中浓度、时间与空间位置的关系, 若只考虑 x 方向的扩散, 则

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (10)$$

如考虑三度空间, 当扩散系数随浓度而变化时, 则可写成:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(D \frac{dc}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(D \frac{dc}{dz} \right) \quad (11)$$

D 值要用数学处理方法来计算, 较为复杂。

由于纤维本身的结构、染料与电解质的用量以及扩散过程的复杂性等, 所求得的扩散系数实为表观扩散系数, 计算出来的结果也是近似的。扩散是分子运动的一种形式, 在不同介质中, 分子之间的扩散速度相差悬殊, 但扩散主要取决于纤维的物理结构而与染料结构的关系不大。

温度升高有利于染料分子克服周围的障碍与阻力, 同时也可促使纤维分子的链段运动与分子间微隙的增大。扩散系数与温度的关系可用 (12) 式表示^[6-7]:

$$D_T = D_0 e^{-E/RT} \quad (12)$$

式中 D_T —— T 温度时的扩散系数, m^2/s ;

E ——扩散活化能, J/mol ;

D_0 ——常数, cm^2/s ;

R ——通用气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

(12) 式也可写成:

$$\ln D_T = \ln D_0 - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

若以 $\ln D_T \sim \frac{1}{T}$ 作图, 可得一直线 (图 8), 其斜率为 $-(E/R)$, E 就可求出了, 再由 E 求出在该温度的扩散系数。

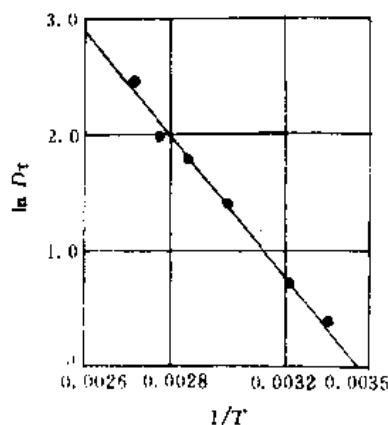
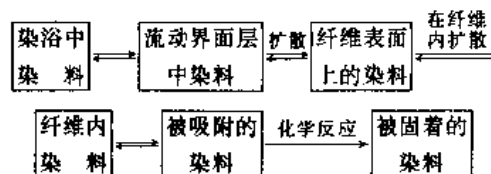


图8 温度对 CI 直接紫 36 在粘胶膜内扩散的影响

一个复杂的染色过程可简略地表示如下:



3. 染料在纤维内的固色^[3]

染料进入纤维内部后, 因较难进入结晶区, 便进入了其无定型区内, 固色也只能发生在该区。目前有“孔隙模型 (pore model)”与“自由体积模型 (free volume model)”两种假设, 它们在一定的条件下适用 (图 9)。

染料在纤维内的固色, 可认为是染料与纤维之间通过诸如静电吸引力、范德华力, 形成氢键、配位键、共价键以及憎水性相互作用等而实现的。如酸性染料染羊毛, 它们之间存有氢键结合与静电吸引所生成之“盐键”; 络合金属染料, 直接、活性染料与纤维分别可生成配位键、氢键与共价键, 如图 10 所示。

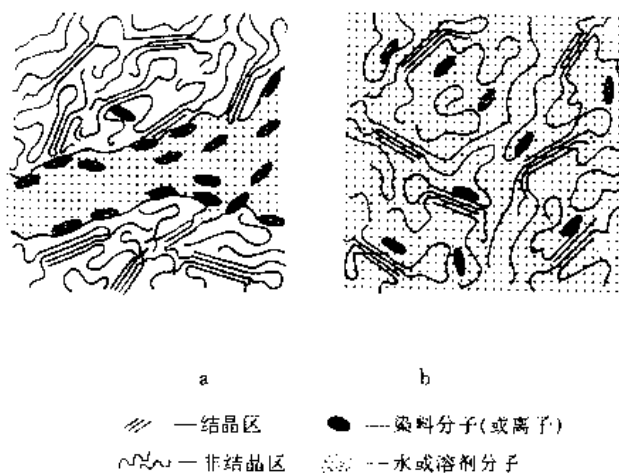


图 9 “孔穴模型”(a)与“自由体积模型”(b)示意图

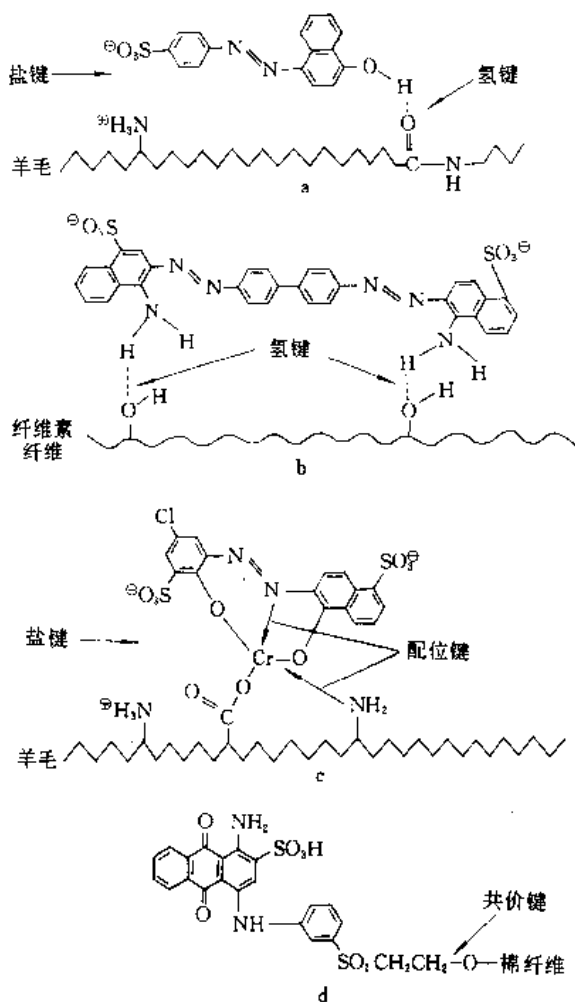


图 10 染料与纤维分别生成配位键、氢键与共价键

- a. CI 酸性橙 20 染羊毛;
- b. CI 直接红 28 染纤维素纤维;
- c. CI 媒染蓝 9 染羊毛;
- d. CI 活性蓝 19 染棉纤维

4. 各类染料的染色与着色

染料主要用于纺织印染工业,约占总消耗量的 60%,在皮革、毛皮、纸张等方面也有一定的用量,但比例较小。用于着色的染料近年来有不断增长的趋势。

4.1. 纺织品的染色

纺织品包括天然纤维、化学纤维及合成纤维各自的纺织品及它们之间的混纺与交织品。

4.1.1. 酸性染料的染色^[8]

这是一类在酸性介质中染羊毛、丝与锦纶(包括尼龙 6 及尼龙 66)的阴离子染料。它们在锦纶上的用量超过了羊毛与丝的用量。

酸性染料按其染色性质可分为 3 类:

(1) 高度匀染酸性染料 分子较小,带有 1~2 个磺酸基,在较强酸性介质 ($\text{pH} \leq 4$) 中染色,具有较好的匀染、迁移及盖染性。

(2) 中度匀染酸性染料 具有与 (1) 相似的化学结构及染色性能,但分子较大。在弱酸介质 ($\text{pH} = 5 \sim 6$) 中染色,颜色的耐湿处理牢度较高。

(3) 低度匀染酸性染料 分子较大,有两个以上的磺酸基,染色性能劣于 (1)、(2),但颜色的耐湿处理牢度较高。在接近中性 ($\text{pH} = 6 \sim 7$) 染浴中染色。

按所规定的染浴组成、浴比及染色工艺染色。染浴中除相应的染料外,还要加适宜的酸或碱性盐,如硫酸、甲酸、醋酸或醋酸铵等。染色时除要严格控制染温外,染浴中要加某些助染剂,如氯化钠、硫酸钠或表面活性剂以保证染色质量。羊毛的染色温度为沸染 ($95 \sim 100^\circ\text{C}$),丝为 $85 \sim 95^\circ\text{C}$ 。

锦纶织物用 (2) 或 (3) 类染料染色,所用的酸为醋酸,在沸染时染色。染浴中加有某种专用助染剂(有专用牌号),它是一种由多种表面活性剂复配的产品,具有缓染、匀染及盖染的功能。

4.1.2. 媒介染料及络合金属染料的染色^[9]

从广义上说,媒介染料及络合金属染料也是酸性染料,可染羊毛及丝纺织品。媒介染料分子中的特定基团与金属原子以及纤维上的某些基团生成配位键而固色。络合金属染料分 1:1 型与 1:2 型,后者可在接近中性介质中染色,故有中性染料之称(即 NM 型酸性染料)。

媒介染料有 3 种染色方法:预媒法、同媒法与后媒法(after chrome process),常用后面一种方法。所用媒染剂为重铬酸盐(红矾)。因络合金属染料中已引入了金属原子,故可按酸性染料直接染色。后媒法的染色工艺是:先按中度匀染酸性染料染色,在同浴内用重铬酸盐在酸性介质中媒染。此法的得色量高,匀染性及色牢度都好。

1:1 型络合金属染料的染色工艺因免去媒染而简化了。由于该染料要在较强酸性介质中染色,对羊毛有损伤,现已很少生产与应用了。

1:2 型染料因可在接近中性介质中染色,大量用于羊毛、丝绸及锦纶纺织品的染色。但它们的溶解度低,迁移性较差,不易获得匀染效果。故在染色时应控制其上染温度及添加缓染剂,还要用软化水染色。

4.1.3. 直接染料的染色

直接染料应用历史悠久,可在水介质中直接对纤维织物染色,故有此名。它们也用于皮革、纸张等的染色。因大部分直接染料的色牢度偏低,故所选用的染料是经过筛选的或在染色后经用后处理方法以提高其色牢度的直接染料。

染色在中性介质中进行,染浴中加有食盐或元明粉以增加其上染量,染温在 85~95℃。

为了提高该染料在纺织品上的耐光及耐湿处理牢度,根据染料的化学结构,可用铜、铬等金属盐进行后处理,以提高其耐光牢度;也可通过重氮化、偶合反应以增加其疏水性而提高其耐水洗牢度。常用的后处理剂是一类季铵盐,如固色剂 Y 与 M。

某些高级直接染料可用于丝绸的染色,其中以黑色为主。它们可使粘/毛、粘/丝的交织物或混纺织物染得均一颜色。

4.1.4. 显色染料在纤维内的生成法^[16]

显色染料是在纤维内通过化学反应而形成的不溶于水的有色组分。不溶性偶氮染料,俗称冰染染料,是在纤维内偶合形成的染料;某些芳胺在纤维内经氧化生成非水溶性棕色或黑色物,称之为氧化染料。还有,利用生成染料的初原体在纤维内经反应而形成的染料,如酞菁素等。这些主要用于棉纺织品的染色或印花。

冰染染料在纤维内显色顺序是:先按所需之颜色选用相应的色酚与色基,纺织品在经用氢氧化钠溶解后的溶液中轧染,随后在色基(芳胺)的重氮盐(或其稳定重氮盐)溶液中显色,温度在 20℃ 以下,然后皂洗去浮色,以提高颜色的耐摩擦牢度。

4.1.5. 还原染料^[11~12]与硫化染料^[13]的染色

分子较小的还原染料及分子大而复杂的硫化染料都不溶于水,但它们经还原成隐色酸后而溶于强碱中。棉纺织品在其中染色后,经氧化就恢复成原来的酮体或醌体结构,而固着于纤维内部。还原染料属高档染料,在棉及其混纺织品上的色泽鲜艳、有较高的耐日晒及耐湿处理牢度。硫化染料以蓝、黑色为主,产量较大,但色泽暗萎,色牢度一般。

还原染料染色时所用的还原剂是保险粉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),

硫化染料用硫化碱。前者因受高温会分解的限制,一般在 65℃ 以下染色,后者可以沸染。

还原染料的染色分浸染法与悬浮体轧染法,前者用其隐色酸钠盐液进行竭染,然后氧化,为间歇染色;后者,染料以超微粒状($<2\mu\text{m}$)的悬浮液进行轧染,然后经在织物上还原及碱液溶解,再经氧化、皂洗等的连续性工艺染色。此法适用于棉及其混纺织品的染色。还原染料竭染法中又分热染法(IN, 60~65℃)、温染法(IW, 45~50℃)、冷染法(IK, 20~30℃)。所用之保险粉及食盐或元明粉用量也各异。

溶性还原染料是还原染料隐色酸的硫酸酯盐,俗称溶靛素或溶蒽素,可溶于水,也较稳定,主要用于棉纺织品的染色。此染料在纤维内经酸性水解并氧化后而显色。常用的氧化剂为亚硝酸钠或重铬酸盐,酸为硫酸。显色温度 20~40℃。它们只限于染淡色。

硫化染料的竭染染色与还原染料相似,但染色温度较高。所有的硫化碱(Na_2S)起到还原与碱剂的双重作用。某些硫化染料,如海昌蓝可按还原染料的染色法染色。在随后水洗时,水中所含有的氧可使还原状态的染料氧化显色,也可在水洗前,在空气中透风显色。为了使氧化完全,可在洗液加重铬酸盐、过硼酸盐等氧化剂。

近 10 多年来,商品染料中出现了液状染料,它们有还原染料、硫化染料、活性染料和分散染料。这种剂型染料的问世简化了染料的溶解(在水介质中分散)工序,改善了工作环境,节省能源并可提高染色质量,并为利用电脑控制进行连续性染色创造了条件。

液体还原与硫化染料^[11,13]为各自染料的隐色体溶液,染色时无需再加还原剂及碱,并可在较低温度下进行轧染。染色后,按一般方法氧化显色与皂洗。

液体硫化染料的投放市场,扩大了它们的应用领域,如在涤/棉混纺织物(可取代部分还原染料、联苯胺直接染料与靛蓝等);棉灯芯绒织物和真丝绸染色方面等,使这本属中、低档的染料进入了较高档次的行列^[14]。

60 年代生产了一类缩聚染料,它们的分子结构中含有硫代硫酸基($-\text{S}-\text{SO}_3\text{Na}$),在硫化钠或多硫化钠的作用下,在纤维内生成了双硫键($-\text{S}-\text{S}-$)的染料大分子。它们与一般硫化染料不同,硫化钠起着固色剂的作用^[15]。

4.1.6. 活性染料(反应性染料)的染色^[16]

活性染料主要用于棉、粘、羊毛、丝及锦纶等纺织品的染色。活性染料的染色条件决定于染料活性基团及纤维的反应性能、染色介质 pH、染色温度以及它们之间的综合平衡因素。染色过程分上染及固色两个阶段,相互交替进行。染色分间歇式竭染与连续式轧染两种方法,它们可同时用于单一或混纺织品的染色。竭染染色法适用于直接性高、扩散性与匀染性好的染料。

液状活性染料从80年代中期才开始有商品投放市场,其染料含量约在20~40%之间。此剂型之主要优点是:a.无机盐含量低,染料不会因加盐而析出;b.适用于自动染液调制的连续染色工艺;c.省去染料溶解操作,能与水或印花浆料迅速混合^[12]。

液体活性染料的pH值约7.5左右,在密闭容器中、室温下可保持稳定,数月内不会变质。

(1) 棉与粘胶织品的染色 活性染料的竭染法是将纺织品在室温或加温的染液中浸染,固色与皂洗。此法为批量性生产。轧染法是将织物在由染料与碱剂组成的水浴比染液中或分别先后浸轧后,经烘培或汽蒸一次固色,最后皂洗。此法为连续性生产。有一种半连续性染色法,织物先用冷或热染液浸轧,打卷堆置一定时间后皂洗。冷轧堆法即属此法。

竭染染色法是把上染与固色两个阶段在同一染浴中依次进行,即织物先在有适量食盐或元明粉的中性染浴中,于较低温度时染色,随后加入所需之碱剂,在规定温度固色,最后皂洗。常用的碱剂有碳酸氢钠、碳酸钠与磷酸三钠。

活性染料以不同染色方法染色的相对成本比较结果,以小浴比的浸轧染色法(29%)为最低,喷射染色法次之(51%),而绳式竭染法(100%)最高^[14]。

(2) 羊毛与丝织品的染色 有专染羊毛织品的活性染料系列供应市场。主要用竭染染色法,染色和固色都在弱酸性染浴中(pH=5.0~6.5)进行,温度在80~95℃。

丝织品的染色与羊毛相似,所有牌号的活性染料经筛选后都可用来染色,固色温度70~80℃。它们在固色后都要用氨水(pH=8.0~8.5)处理以去除未被固色或被水解的染料,以提高其耐洗与耐汗渍牢度。

4.1.7. 分散染料的染色^[19]

分散染料在水中的溶解度较低,约7~200mg/L。但在有分散剂的作用下可使之增溶,而便于染色。这类染料主要用于聚酯纤维(涤纶)及醋酸纤维纺织品的染色,其他合成纤维应用较少。

近年来市场上出现了一类微细纤维(纤度小于 $\frac{1}{18}$ tex),它们由聚酯、聚酰胺与聚丙烯腈制得。这种纤维具有非常紧密、精细的结构,其内孔隙约为一水汽分子的3000倍,重量也很轻,有柔软感、良好的悬垂性与尺寸稳定性。它们可单独纺织或与棉、粘胶、丝或羊毛等混纺成织物,用于时装、雨衣与运动服的裁制。

此微细纤维的物理构造导致其具有高度光反射作用,因而有明亮之感,但不易染成浓色,匀染性也较差。染料用量约为正常纤度纤维的2~3倍。所用染料以SE型分散染料为主^[20]。

分散染料的染色方法有载体法、高温法与热熔法。前

两种方法适用于竭染;后一种是轧染法,经干热烘培(高温,180~210℃)而固色,可进行连续生产。每一分散染料都有其适宜的染色方法,不可乱用。热熔法所用染料为耐高温、不升华的S型(200~220℃)及SE型(180~200℃)染料,而不可用适于竭染的E型染料。载体染色法是在某些有机化合物(如三氯苯、苯基苯酚、甲基萘等)的存在下沸染,它主要用于涤/毛混纺织品的染色。高温染色法是在密闭的喷射染色机中进行的,故又称喷射染色法。将首尾相联接的绳状织物在此机内藉染液的喷射循环和转动卷轴之助所进行的间歇染色法。此法适用于各种织物,特别是轻薄型的织物与针织品的染色,浴比1:3~1:10,温度125~135℃。此设备具有节省染化料、水与能源的优点,又可减轻废水污染,是目前各印染厂广泛采用的染色设备^[21]。根据涤/棉混纺织物用不同的染色方法与设备染色的相对成本比较的结果,可以看出:采用小浴比(1:6)喷射染色机,其染化料及生产费用都比用大浴比(1:25)的绳状染色机要低,染色时间也缩短了 $\frac{1}{3}$ ^[22]。染浴的组成除分散染料外,还有助染剂(如分散剂、pH调节剂、匀染剂等)。染浴为弱酸性(pH=5.5~6.0)。染色后要进行还原清洗(稀保险粉碱液)以去除浮色和皂洗。

热熔法包括织物的浸轧染、红外线干燥及干热烘培(热熔)而固色(180~220℃,60~90s),最后清洗与皂洗。也可用高温蒸汽(190℃)代替干热烘培。热熔法所获得的色泽不如高温染色法艳丽,手感也略差。

近年来市场上推出一种快速型(RD)分散染料,属竭染性染料,可缩短染色工艺的周期,节省能源,提高设备利用率,降低生产成本,有发展前途。

液状分散染料也具有其他液体染料的各项优点,它与粉状染料在制备方面并无多大差异,但在此分散液中需加诸如防干剂和抑制细菌增殖剂及防止染料沉降剂等^[23]。用于印花方面的液状分散染料,主要是由非离子型的分散染料及分散剂组成,避免有电解质存在,以防它们改变对所合成浆料(如聚丙烯酸类)的粘度^[24]。

4.1.8. 阳离子染料的染色^[25]

阳离子染料是由带阳离子的有色部分与无色阴离子所组成,主要用于腈纶的染色,它们可使该纺织品获得色牢度满意的艳丽颜色。

染料与纤维之间以“盐键”形式结合,符合朗穆尔型的吸附。染浴pH=4~6,在接近沸染时染色。为了保证匀染,升温要慢,2℃/min。

每种牌号的腈纶纤维都有具体的饱和值(S_f)(每100g纤维染色达到平衡时的吸附染料量,g),而每只阳离子染料在一特定牌号的腈纶纤维上也有一个饱和值(S_0)。若 f 表示饱和系数,则

$$f = \frac{S_i}{S_D} \quad (14)$$

f 的最大值为 1。在决定染料用量时, 应将它乘以 f , 若其值小于 S_i , 说明染料用量合理, 反之, 就会造成浪费。

染料在纤维内的扩散情况可以 1~5 档配伍值 (K) 来表示, 每一商品阳离子染料有一定的 K 值。在拼色时应选用 K 值相近的染料染色。

4.1.9. 混纺织品的染色

由两种以上不同的纤维按一定的比例混纺成纱而织成的纺织品称之为混纺织品。目前的品种主要由棉、粘胶、麻和羊毛等天然纤维与某一种合成纤维的混纺织品, 如“的确凉”是 65:35 涤棉混纺织品, “中长纤维”是粘胶与涤纶的混纺产品, 毛“的确凉”为 45:55 羊毛、涤纶的混纺织品等。

混纺织品经选用各自能被染色并获得同一颜色的染料, 按各自的染色方法染色。染色方法有竭染法与浸轧法。前者适用于轻薄的或不能经受急剧加工的纺织品。

(1) 涤/棉混纺织品的染色^[16, 26] 本法所选用的染色方法是高温染色法, 分散染料染涤、活性或某些直接染料染棉。分散/直接组合的染料可用“一浴染色法”, 即在同一染浴中于 125~130℃ 染色; 分散/活性组合的染料用“一浴两步法”, 即在同一染浴中染色, 在另一浴中用碱对棉进行固色; 或“双浴法”, 将所用的染料分别在两个染浴中染色与固色。

连续染色法采用浸轧法, 棉可用活性与还原染料。当用还原/分散染料组合时, 先同浴浸轧染料液, 经烘干后热熔使分散染料固色, 然后用还原碱液浸轧, 使还原染料还原, 最后经氧化而完成染色。有些活性染料 (如 P 型) 在热熔时也可与棉反应而固色, 称为“一浴一步法”。有一类经过筛选的还原染料 (聚酯士林), 既可染棉又可按分散染料染涤, 其染色工艺与分散/还原染料组合的相同^[26]。

(2) 涤/羊毛混纺织品的染色^[27] 本法用“双浴法”染色, 先以分散染料在有“载体”存在下于接近沸染时染涤纶; 在另一染浴中用 1:2 型络合金属染料或活性染料在中性 ($\text{pH}=6\sim7$) 介质中沸染羊毛。

(3) 腈纶/羊毛混纺织品的染色^[28] 本法可分别选用阳离子染料及酸性染料以“一浴法”或“双浴法”染色, 染浴 $\text{pH}=2\sim5$ 。为了防止阳、阴离子染料形成“络合物”沉淀, 染浴中可加阴离子型缓染剂或非离子型匀染剂。如采用“双浴法”, 则可先染腈纶, 再在另一染浴中染羊毛。

4.1.10. 涂料染色^[29~30]

涂料染色是近几十年来发展的一种新的染色工艺, 它与涂料印花 (见 5.3.3.) 除应用方式不同外, 染色原

理类似, 都是借粘合剂的作用而将涂料固色在织物表面上。它们的印、染工艺简便, 适用于任何织品, 无污染。它也可以与染色后整理工艺合并进行。但此法只能染得淡色与中色, 其轧染工艺包括将由粘合剂与涂料的分散液、柔软剂、防泳移剂等组分的染液对织物进行轧染, 然后烘干与高温烘焙 (180℃), 不需水洗或皂洗。由于涂料对纤维的“提升率”较低, 故一般只能染成淡色与中色。染色织物具有一定的耐湿处理牢度, 手感也满意。

竭染工艺包括先用带有阳离子电荷的固色液对织物表面进行阳离子化处理, 然后用相反电荷的涂料分散液染色而达到其染色的目的。最后经粘合剂分散液处理而固色。

4.2. 非纺织品的染色

染料应用于非纺织品方面的有皮革、毛发、纸张及其他文具方面的着色。它们除用一般的染纺织品的染料外, 还有专用的染料。

4.2.1. 皮革的染色^[31]

生皮经鞣制后成皮革。鞣制剂分植物鞣剂 (丹宁)、矿物鞣剂 (铬鞣剂) 与合成鞣剂 3 种。用铬鞣剂制得的皮革, 称为“轻革”, 皮鞋、靴革、服装革等由它制得; 丹宁鞣革, 称为“重革”, 用于制皮件、鞋底等。

皮革的染色多用水溶性染料, 常用的有酸性、直接、活性及 1:2 型络合金属染料等。酸性与活性染料对皮革有较好的渗透性, 直接染料则较差。为了获得较好的染色效果, 它们之间可进行“拼染”。

皮革的染色温度在 45~60℃, 染浴应呈弱酸性。若用低温型活性染料, 其固色 pH 为 7.5~8.5, 温度不宜高于 60℃。常用转鼓浸染法染色。另一种方法为喷染法, 染液由喷枪以一定的压力均匀地喷涂在皮革表面上。市场上有专为皮革喷染用染料, 它们属 1:2 型络合金属染料。

皮革染色后要进行加脂与刷光处理以增加其防水与柔软性能, 并可提高其机械强度和外观美。

4.2.2. 毛发的染色^[32]

家畜与兽皮上的毛和人须发在不受损伤的前提下, 可染成其他色。前者在染色前要进行加工与鞣制。染色主要是染毛发的部位, 其条件必须温和, 色牢度也要好。用于染人体毛发的染料对人体应无刺激、无毒与无潜在的致癌性。有一类专用于染毛、发的有机化合物, 它们是经过筛选的、易被氧化成色的芳胺与氨基酚化合物。在毛、发上可用过氧化氢氧化而使生成非水溶性的棕色、灰色、黑色或其他颜色。这些就是前面所说的氧化染料, 但不一定是同一品种。

畜、兽皮毛的染色可用浸染法、刷 (涂) 染或喷染法。

人之毛发以涂刷为主。氧化温度约为 30℃, 而毛皮可在 60℃ 以下染色。

4.2.3. 纸张^[33]及文具用品的着色

纸张有两种染色方法: 纸浆在成型前先染色和白色纸张经浸染或裱染而成色。常用染料有酸性、直接与碱性染料。有时可加荧光增白剂以提高纸张的艳度。

染料在文教用品和其他方面的应用以着色为主。墨水为染料的水溶液; 圆珠笔芯与打字色带由油溶性染料制得, 所用溶剂有甘油、乙二醇、矿脂(凡士林)等。

4.3. 溶剂染色^[34]

溶剂染色早已引起人们的兴趣, 这可节省大量的水与能源。有机溶剂中以四氯乙烯较为实用, 因它是“干洗”剂, 沸点也较高, 能使纤维织物润湿, 并可使染料溶解而进行染色。聚酯纤维织物可用此法染色, 所用染料为分散染料, 某些阳离子型染料借助溶剂之助, 能溶于四氯乙烯而可对聚丙烯腈纤维织物染色; 酸性染料可对聚酰胺纤维染色。

由于安全、环保以及经济效益等因素, 迄今为止, 未见有工业化生产。

近年来出现了利用液体二氧化碳代替水的染色工艺。二氧化碳在温度高于 71℃、压力超过 7.4MPa (74bar) 时, 其气体就被压缩成液体, 染料可溶于其中, 其溶解度随液体密度的增加而增大。当温度下降, 密度也下降, 染料溶解度下降, 但其向纤维内扩散的性能提高了, 因而可获得匀染的效果。染色时间也可缩短。此方法称之为超临界二氧化碳染色法^[35], 染色要在带搅拌的高压釜中进行。此法主要用来染聚酯纤维, 也可用于染聚酰胺纤维。

本方法的主要优点是: 染色不用水, 节省大量的水, 也无污水排放问题; 免去烘干工艺, 节省能源; 上染率满意, 匀染性好; 缩短染色时间; 二氧化碳易得而且无毒。

4.4. 有机颜料着色

见颜料 2. 有机颜料。

5. 织物印花^[36]

5.1. 织物印花的方式

染料或颜料借助于浆料以图案(花纹)的方式通过机械(手工)加工使织物表面获得部分着色的工艺, 称为印花。机械印花分辊筒式与转网式两种, 手工印花有型板与筛网。图案(花纹)事先刻(制)在各辊筒、转网与型板上, 一色一筒(网、板), 经套印而集大成。染料的传递剂是浆料, 浆料分植物浆料与合成浆料两种。

织物的印花方式有 3 种, 即直接印花、拔染印花和防

染印花。虽然它们的印浆组成不同, 但印花工艺、固色与后处理基本相似。为了便于印浆的制备, 有专供印花用的各种染料剂型。

5.2. 织物印花后的加工工艺

染料先调成印浆再对织物进行印花, 然后靠汽蒸、烘焙或热熔进行固色。水蒸气与高温干热空气有助于染料在较短时间内由纤维表面向其内部扩散而固色。后处理包括将未经固色的染料及印浆通过皂洗而洗去; 有时还要进行化学清洗, 以获得清晰轮廓及提高艳度。

5.3. 直接印花

在白底织物上的印花称之为直接印花。所选用的染料应是颜色艳丽、色牢度较好的各类染料。棉织物印花所用的染料有还原、活性、显色染料(包括快速染料)及涂料等; 涤纶织物用分散染料; 羊毛、丝织物用活性染料、络合金属染料及酸性(直接)染料。涂料印花适用于所有织物; 涤/棉混纺织物以分散/还原或分散/活性染料组合为主。

印浆的组成包括染料、助染剂及浆料, 一种颜色调一印浆, 先后依次印花到位。印浆的组成与功能是决定印花质量的关键。

5.3.1. 还原染料的直接印花

还原染料印浆由染料(为印花用的还原染料剂型, $<5\mu\text{m}$)、碱剂(NaOH , K_2CO_3)、还原剂及其他助染剂及浆料按定量、顺序调制。还原剂为耐高温的彫白粉(rongalite, 甲醛次硫酸氢钠, $\text{HCHO} \cdot \text{NaHSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。印浆中各组分之间应互不干扰, 印浆粘度也不发生变化, 且有一定的稳定性。

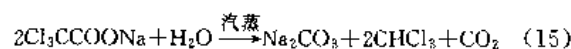
印花工艺:

印花 → 烘干 → 无空气汽蒸 (100~102℃) → 氧化 → 皂洗 → 水洗 → 烘干。

溶性还原染料在对棉织物印花后, 要在酸性介质中氧化显色。为了避免染料在印浆中过早显色, 在印浆中只加氧化剂与碱, 待印花、汽蒸后, 再浸轧酸而显色, 最后皂洗、烘干。

5.3.2. 活性染料的直接印花^[16,37]

活性染料印花时所用的碱剂甚为重要。常用的碱剂是碳酸氢钠(NaHCO_3)与三氯乙酸钠(Cl_3CCOONa)。后者在汽蒸时释出碳酸钠, 如(15)式所示。



另一方法称之为两相印花法, 印浆先不加碱剂, 印花后将织物浸轧热碱剂溶液而固色。为了防止淀粉类浆料与活性染料反应, 改用不起反应的海藻酸钠(铵)浆料。

5.3.3. 涂料印花^[38]

借助于具有弹性与透明性的粘合剂的作用,将不溶性的有机颜料以图案(花纹)固着于织物表面上的印花工艺称为涂料印花。此工艺广为流行,约占整个印花工艺的40~50%。它的主要优点是:

- (1) 适用于各种织物的印花,不受选用染料的限制;
- (2) 印花工艺简单,印花后不需水洗,减少污染危害;
- (3) 色谱齐全并可相互“拼色”;
- (4) 印花织物色泽艳丽、色牢度满意。

涂料印浆由涂料浆(颜料的分散液)、粘合剂、交联剂与乳化浆组成。粘合剂为线型高分子化合物,由丙烯酸酯与丙烯腈单体共聚合而得,为透明薄膜形成剂。交联剂如羟甲基丙烯酸酯等,在高温时,它形成三度空间的网状结构,可提高薄膜的机械强度。乳化浆是一种增稠剂,可使印花浆具有一定的稠度和流动性,它由煤油与水在有非离子型表面活性剂(HLB值12~15)存在下调制而得。

印花工艺包括印花与固色两步。以蒸汽或干热空气(<150℃)进行固色。不需水洗。

5.3.4. 转移印花^[39]

合成纤维织物中涤纶长丝织物的印花较为普遍,所用的是耐升华牢度较高的分散染料。印花浆中应加酸性盐以保证固色在弱酸性介质中进行。有时可用某些“载体”(三氯苯等)以改进其印花效果。用高温蒸汽(180℃)或干热空气(190~210℃)固色。

60年代兴起了一种新型印花方法,称之为转移印花,即利用某些耐升华牢度较差、在高温挥发性较大的分散染料,通过气相转移的特性而实现的一种印花工艺。分散染料的印浆先印到一特制的纸面上,此纸与要印的织物正面相贴,经高温“热熔”后染料就转移到织物表面上而达到间接印花的目的。印浆仅由染料与浆料调成,染料中不含分散剂及其他助染剂。所用的浆料有乙基纤维素、聚丙烯酸酯以及海藻酸钠等。

此法虽有与其他工艺所不及的优点,如印花质量较高,工艺也较简单,不需水洗与环境污染轻微等,但它要消耗大量纸张,染料品种还不够齐全,而且它仅限用于涤纶一种织物。有其局限性,不如涂料印花有普遍性。

5.3.5. 涤/棉混纺织物的直接印花^[40]

这类混纺织物可用分散染料和染棉的染料调在同一印浆中,印花后可使各自的纤维染成一色。有一类专用于该类混纺织物印花的单一染料,如聚酯士林(polyestrens)、达勃伦(Dybln)与纤勒士林(cellestren)^[25]。前者可按分散/还原染料同浆印花、固色及后处理,参看染色部分。

有一类对棉沾污较轻的羧酸酯(PC型)分散染料^[47],若它们在与磷酸活性染料(P型)组合进行印花时,因后者要在弱酸(pH=6)及高温(210℃)下才能与棉反应,此正是分散染料对涤纶的固色条件,是很好的对组合染料。在随后的皂洗过程中,沾染在棉纤维上的羧酯分散染料经水解成水溶性羧酸钠盐而被洗去,大大地改善了其对棉的沾污程度。

5.3.6. 喷射印花^[41]

近10多年来,发展了一种喷射印花工艺。它是按事先定好的程序(由计算机辅助设计),将不同颜色的染料印浆以细微液滴喷射至织物表面而获得的图形或花样。此工艺无需筛网,因而在较大程度上缩短了出图样的周期,非常迅速地适应市场的需求,满足消费者的购买心愿。

整个印花工艺,除喷射印花不同于其他印花外,基本一致。印花对象(织物及地毯)以及所应用的染料(颜料)都类似。常用的染料有液状活性染料、还原染料、分散染料、酸性染料、含金属染料及有机颜料等。

本印花工艺正处于初期发展阶段,有一系列技术及工艺性问题尚待解决,但可预言,有朝一日它会取代转网式的印花方式的。

5.4. 织物的拔染印花与防染印花

拔染印花与防染印花是在有色织物上以图案(花纹)的形式进行消色(白色)或有色加工的一种印花工艺。利用染料的某些化学性质或其染(固)色条件的不同而可达到这两种印花效果。拔染印花是用具有还原性质的印浆将织物上已有的底色破坏而达到的印花效果,它分拔白印花与色拔印花两种,前者使底色消色呈白色,后者是在破坏底色的同时呈现另一颜色。防染印花是防止染料在所印的部位染(固)色的印花工艺。防染印浆的组成因染料而异,也分防白与色防印浆两种。

5.4.1. 拔染印花^[42]

偶氮染料中的偶氮基在碱性(或酸性)介质中会被还原成相应的芳胺,使之变色或消色;活性染料与纤维之间生成的共价键也会断裂被洗去,这是拔染印花的化学基础。彫白粉是常用的拔染剂,还有二氧化硫脲与氯化亚锡,后者为酸性拔染剂,仅用在丝绸织物上。

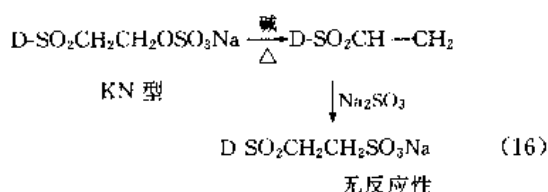
还原染料在对活性染料(偶氮型)底色织物进行色拔印花时,其染料印浆本身就可作为拔染印浆。拔白印浆中不含染料,仅有彫白粉与碱剂。

涤纶织物进行拔染印花时,织物在经浸轧染后就可立即印花,最后用蒸汽或干热空气固色而达到拔染的效果。

5.4.2. 防染印花^[43]

防染印花所用防染剂分机械性与化学性的两种。蜡染花布是用蜡作机械防染剂的产品。化学防染剂包括酸、碱、盐类及氧化、还原剂等,它们在所印花的部位以其化学性质而防止进入的染料固色或显色。

在棉织物上以活性染料防印活性染料为例来阐述一下化学防染印花的原理:K型(活性基团为一氯三氮苯)活性染料防印KN型(β -硫酸酯乙基砒活性基)活性染料。所用的防染剂为亚硫酸钠,它对K型活性基团稳定,后者在汽蒸时与亚硫酸钠发生如式(16)的反应而丧失了与棉纤维反应的能力,在所印的部位不固色。



白棉织物可先用K型活性染料的色防(防白)印浆印花,烘干后用KN型染料的罩印浆印花或用该染料溶液轧染,经汽蒸固色,而达到防染(色防、防白)的效果。

6. 染料的评价

商品染料的属性、颜色、色光、强度与剂型等可从其命名而得知。其他如溶解性、染色对象、在纤维上的颜色牢度、染色性质、染料的化学结构以及合成方法等可从专门手册中查到^[44]。此处仅介绍商品染料的一般剖析与检测方法,染料在纤维上的鉴定及各项色牢度的测试与评级方法。

6.1. 染料的检测^[45]

6.1.1. 染料的溶解性及溶解度

染料分水溶性与非水溶性两大类。染料分子中含水溶性基团与否及数目多少决定其水溶性及溶解度。水溶性染料有直接、酸性、活性、溶性还原、酸性媒染及络合金属染料,还有碱性染料及阳离子染料。非水溶性染料有还原、硫化、分散、有机颜料(涂料)及媒染染料。

各生产厂家都订有自己测定染料溶解度的方法。中国已先后颁布了《水溶性染料溶解度测定法(减压过滤法)》^[46]、《染料中不溶物测定法》^[47]和《活性染料溶解度测定法》^[48],可参阅。

6.1.2. 染料的纯度及强度

商品染料在生产过程中带有伴生物及杂质,在标准化以及为了改进其染色性能,按染料的不同,还要加某些添加剂,如元明粉(硫酸钠)、碱化钠、分散剂及助染剂

(表面活性剂)等。商品染料不是单一的染料,有伴生的副产染料,有时为了调整色光还要人为地拼入另外的染料,故染料不是以纯度而是以强度来表示的。这是一种任定的染料“浓度”,以此染料按一定用量(以织物重量%计算)在所定的条件下对织物进行染色,所获得的色泽,经目测或用光学仪器定为100分,称为该染料的强度,并以此为依据,调整每批生产染料的商品化配方。若因工艺改进、染料收率提高,可适当修改添加剂的用量,或改变其强度,如150、200、300分等。

6.1.3. 染料的分离及属性鉴定^[45]

从商品染料中将染料分离出来的方法如下。

(1) 酸化法 用盐酸酸化使其游离酸而析出,如直接、酸性染料等。

(2) 盐析法 用氯化钠或硫酸钠盐析。若用醋酸钠盐析,过量的醋酸钠用无水乙醇去除。

(3) 溶剂法 先将染料溶于二甲基甲酰胺(DMF)中,过滤后,再以丙酮或氯仿析出。

(4) 乙醇萃取法 用乙醇萃取阳离子染料使所含的无机盐、糊精等添加剂分离开,它们也可通过形成过氯酸盐的形式而析出。

(5) 渗析法 分散染料中的分散剂可通过膜过滤法或渗析法去除。

(6) 各种层析法 如纸层析法、柱层析法、薄层析(TLC)法及高效液相层析法(HPLC)等对多种染料的分离具有较好的效果。

水溶性染料的属性鉴定可用一块由棉、羊毛、尼龙、醋纤、涤纶和腈纶编织成的多种纤维纺织品试样,在有氯化钠、醋酸或硫酸存在下的染浴中沸染,观察各纤维的上染情况。若在酸性介质中上染羊毛及尼龙,为酸性染料;在氯化钠介质中上染棉为直接染料和活性染料;若涤纶、尼龙与醋纤上染则为分散染料。

染料的某些化学特性,如某些非水溶性染料溶于碱性保险粉溶液中并伴有颜色变化,若此色经氧化后又恢复至原色并不溶于水,则为还原染料、硫化染料或酞菁颜料。不溶性偶氮染料(颜料),其颜色会永久消失。

活性染料中的某些活性基团,如卤代杂环中的活泼氯(或氟)可按一般检测卤原子方法或利用其与吡啶显色^[49]而鉴定。

6.2. 染料在纺织品上属性的鉴定^[50~53]

染料在纺织品上的属性鉴定是一项专门的技术。此鉴定方法系经近百年的实践,不断充实与完善而成的。在各类纺织品上进行系统的鉴定并辅以特性检测,就能较顺利地得出结果。详情可参看所列的文献与资料。

6.3. 染料的分析与剖析^[54~54]

商品染料的化学结构可用分析与剖析的方法综合地

予以鉴定。这方法的技术日趋成熟,再加运用现代化的各种分析手段,如各种色谱图[纸、柱、薄层、高效液相及气相(GC)等];各种光谱图如紫外(UV)、可见、红外(IR)等;其他还有质谱(MS)、核磁共振谱(NMR)等先进仪器所获得的数据与谱峰图就可较准确地、迅速地判断或肯定其具体化学结构。

染料的分析与剖析是一门专门性的、综合性的技术,需要有经过训练并具有一定经验的技术人员进行操作。他们除要掌握有关化学分析方面的知识及技能外,还应熟悉染料、中间体及染料应用方面的知识,还要具备测试及辨识先进仪器所测出的各种数值与波图的能力。

6.4. 颜色牢度的测定^[56]

6.4.1. 颜色牢度的定义

对染料在纺织品上或在加工过程中,或在有色物质中经受环境与各种处理的抗耐能力所给予的评价称为颜色牢度,俗称色牢度。例如,环境中的日光、气候、大气中气体的作用,在加工、穿着过程中经受水洗、汗渍、熨烫、摩擦等多次侵蚀后其颜色会发生不同程度的改变。凡属容易变色或褪色的染料,其色牢度就低;反之,则高。

6.4.2. 颜色牢度的评级标准

颜色牢度有一个公认的、统一的测试与评级标准。它们是衡量商品染料质量高低的重要指标之一。目前各主要工业国家都订有各自的国家标准。1947年国际标准化组织(International Standard Organization, ISO)成立,设立了颜色牢度的测试与评级小组,统筹审查与颁布有关颜色牢度的测试与评级的国际标准。中国也已建立了相应的国家标准机构,并陆续颁布了有关的国家标准(GB),它们与相应的国际标准相一致。

颜色牢度的种类较多,如日晒、皂洗、氯漂(漂白)、升华、汗渍、摩擦、熨烫等,其中有些是共同性的色牢度,而另一些是特定的、只适用于某类染料。本节仅介绍几种颜色牢度的测试及评级方法,列出国标编号,以便查阅。如1985年国家标准局颁布的《纺织品色牢度试验通则》,其国标编号为GB 6151-85。

颜色牢度的测试方法应遵循如下原则。

(1) 测试环境或条件要尽可能接近(或模拟)实际情况。

(2) 测试结果要有重复性和相对准确性。

(3) 染样应以一标准深度进行测试与评级。每个色谱有一个标准深度,测试染样的浓淡应与此标准深度接近或一致。中国已颁布了《染料染色标准深度色卡》^[37~58],共分6档,即1/1, 1/3, 1/6, 1/12, 1/25与2/1。色牢度的测试以1/1为基准。

颜色牢度除耐光(日晒)色牢度另有规定外,一般都

按《评定变色用灰色样卡》^[59]及《评定沾色用灰色样卡》^[60]进行对比而评级的。它们都由中性灰色标样制成,定为5级9个档次,分别表示原染样与经测试后染样的相对改变程度并与标准白色纺织品测试前后的相对沾色程度。5级最高,1级最低,即颜色明显改变或沾色严重。如介于两个级别之间可评为3~4级。依此类推,就有1~2级、2~3级和4~5级,共为9个档次。1986年纺织工业部颁布了《评定变色用彩色样卡》^[61]及《评定沾色用沾色样卡》^[62],它们可作为灰色样卡的参照标准。

6.4.3. 各种颜色牢度的测定与评级

(1) 耐光色牢度及耐气候色牢度的测定与评级 颜色牢度的耐光测试方法按其光源分为自然日光与人工光源两种,前者在日光下进行间歇式曝晒,后者可在耐晒牢度试验仪(fadeometer)上按所模拟的温度与相对湿度以人工光源进行连续曝晒。人工光源分碳弧灯与氙灯光。由于光源与测试条件的差异,会出现某些评级上的误差,这种误差在 $\frac{1}{2}$ ~1级范围内。在表明耐光色牢度时,应注明所采用的光源及测试条件。

耐光色牢度是按《耐光和耐气候色牢度蓝色标准》^[63]评级的。它由8只不同的蓝色染料染在羊毛哔叽上而制成的蓝色标准,分别表示1~8级的耐光色牢度。在测试时将染样与8只蓝色标准色样同时在日光或耐晒牢度试验仪上曝晒,平行对比其褪(变)色情况而评级。1级为其褪(变)色最严重,色牢度最差;8级表示颜色变化不易察觉,色牢度最好。

耐光色牢度的测定方法可按《纺织品耐光和耐气候色牢度试验方法》^[64]分别或单独在日光下或耐晒牢度试验仪上按规定的程序、方法测定和评级。

颜色的耐气候色牢度是综合测定颜色在湿度较大的环境中受紫外线辐射颜色的牢度情况。它是在一个带有喷淋装置的、有人工光源(碳弧灯或氙灯)的耐气候牢度试验仪(weatherometer)上进行的。

(2) 耐洗色牢度的测定 印、染纺织品通常用肥皂液或洗涤剂溶液洗涤以去除未被纤维固色的染料或污物。耐洗色牢度的测定可以手工或在耐洗牢度试验仪(laundrometer)中进行,它可同时做多个试样,洗涤条件可分别单独予以调整与控制。因纺织品纤维各异,故规定有5种不同测定方法,参看《纺织品耐洗色牢度试验方法》^[65]。

在皂洗过程中,部分染料会转移至洗液中并会沾污织物的其他部位,故应在对染样变色评级的同时,还要评定其沾色的情况。

(3) 耐汗渍色牢度的测定 人体的汗液有时会导致内衣织物上染料颜色的改变或发生沾污现象。汗渍试液分酸性(pH=5.5)与碱性(pH=8)两种。测定可在耐

汗渍牢度试验器 (perspirometer) 上进行。测定方法参看《纺织品汗渍色牢度试验方法》^[66]。

(4) 耐摩擦色牢度的测定 颜色耐摩擦色牢度有干、湿之分。将染样平放在耐摩擦色牢度测定器 (crockmeter) 上, 用固定在摩擦头上的干 (或湿) 漂白布压在其上, 往复直线摩擦 10 次, 每秒钟往复一次。用灰色样卡评定此漂白布上的沾色情况 (如湿摩, 要待干燥后再评定)。参见《纺织品耐摩擦色牢度试验方法》^[67]。

(5) 耐干热 (升华) 色牢度的测定 以热熔法固色的分散染料应耐高温、不升华。此为分散染料的特定色牢度。测试温度分 $150 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ 及 $210 \pm 2^\circ\text{C}$ 3 个档次, 可在耐升华色牢度仪上按《纺织品耐干热 (升华) 色牢度试验方法》^[68] 进行。此仪可同时测定由 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 各个档次的耐升华色牢度 (每档间隔 10°C), 压力为 $4 \pm 1\text{kPa}$, 时间 30s。按灰色卡与沾色卡分别评定其变色与沾色的级别。

(6) 其他色牢度的测定 除上述介绍的各主要色牢度的测定法之外, 还有其他的色牢度, 它们是:

- 《纺织品耐干洗色牢度试验方法》^[69];
- 《纺织品耐水洗色牢度试验方法》^[70];
- 《纺织品耐海水色牢度试验方法》^[71];
- 《纺织品耐热压 (熨烫) 色牢度试验方法》^[72];
- 《纺织品耐次氯酸盐漂白色牢度试验方法》^[73];
- 《纺织品耐过氧化物色牢度试验方法》^[74];
- 《纺织品耐亚氯酸钠重漂色牢度试验方法》^[75];
- 《纺织品耐亚氯酸钠轻漂色牢度试验方法》^[76];
- 《纺织品耐丝光色牢度试验方法》^[77];
- 《纺织品耐碱煮色牢度试验方法》^[78];
- 《纺织品耐有机溶剂色牢度试验方法》^[79];
- 《纺织品耐甲醛色牢度试验方法》^[80]; 等等。

如有些纺织品色牢度的测定方法, 国内尚未颁布, 则可参看有关的国际标准、美国国家标准 (American National Standards Institute, ANSI)、美国纺织染色化学家协会 (American Association of Textile Chemists & Colorists, AATCC) 所订的技术标准以及英国、德国和日本等国 (BS, DIN, JS) 的国家标准, 诸如:

- 《羊毛纺织品耐碳化色牢度试验方法》^[81];
- 《染料在纺织品上迁移性的试验方法》^[82];
- 《阳离子染料在腈纶纤维上的配伍性》^[83];
- 《分散染料分散性的试验方法》^[84]。

参考文献

- [1] Vickerstaff, T., "Physical Chemistry of Dyeing", 2nd ed., chap. 4~5, Oliver and Boyd, London, 1954.
- [2] Jones, F., *Review of Progress in Coloration (RPC)*, (Bradford), 4, 64 (1973).
- [3] Zollinger, H., "Color Chemistry", chap. 11, VCH Ver-

lagsgesellschaft, Weinheim, 1987.

- [4] Bird, C. L., Boston, W. S., "The Theory of Coloration of Textiles", chap. 4, Dyers Company Publications Trust, Bradford, 1975.
- [5] 张兆余, 吴祖望, 《染料应用》, 94~112页, 化学工业出版社, 北京, 1991年。
- [6] Brady, P. R., *RPC*, 22, 58 (1992).
- [7] Bird, C. L., "The Theory and Practice of Wool Dyeing", pp. 22~24, Soc. of Dyers and Colourists, Bradford, 1972.
- [8] 同[7], pp. 60~90; Lewis, D. M., *RPC*, 8, 10 (1977).
- [9] 同[7], pp. 91~106; Beffa, F., Beck, G., *RPC*, 14, 33 (1984).
- [10] 同[5], 第9章。
- [11] Baumgarte, U., *RPC*, 17, 29 (1987).
- [12] Guest, R. A., Wood, W. E., *RPC*, 19, 63 (1989).
- [13] 同[12], 19, 1967 (1989).
- [14] 徐兆海, 印染, 14(4), 22 (1988); 肖保华, 周毅等, 染料工业, 30(2), 42 (1993).
- [15] Weston, C. D., Griffith, W. S., *Text. Chem. Colorist*, 1, 63 (1989).
- [16] 侯毓汾、程倡伯, 《活性染料》, 第7章, 化学工业出版社, 北京, 1991年。
- [17] Renfrew, A. H. M., Taylor, J. A., *RPC*, 20, 1 (1990); 程倡伯, 染料工业, 28(1), 7 (1991).
- [18] Somm, F., *Melliand Textilb.*, 59, 229 (1978).
- [19] 同[5], 第12章。
- [20] 陈荣圻, 印染, 20(1), 38 (1994); 20(2), 42 (1994); 沈煜如, 宋心远, 印染, 20(6), 5 (1994); Achwal, W. B., *Colourage (Bombay)*, (8), 35 (1994).
- [21] Paterson, M., *RPC*, 4, 80 (1973); Ratcliffe, J., *RPC*, 9, 58 (1978).
- [22] Nikko, W. D., *Textilveredlung*, 10, 338 (1975).
- [23] Dawson, S. F., *RPC*, 14, 96 (1984).
- [24] Skoufis, J., *Text. Chem. Colorist*, 11, 106 (1979).
- [25] Holme, I., *RPC*, 13, 10 (1983); Rauc, R., *RPC*, 14, 187 (1984).
- [26] 杨新伟, 张树声, 《分散染料》, 379~418页, 化学工业出版社, 北京, 1989年。
- [27] Doughty, S. M., *RPC*, 16, 25 (1986).
- [28] 同[5], 327页。
- [29] 张龙生, 染料工业, 27(5), 51 (1990); 29(2), 47 (1992); 30(4), 45 (1993); 上海染料, (1), 59 (1993).
- [30] Schwundt, W. et al., *RPC*, 2, 33 (1971).
- [31] Dyson, W. R., Landmann, A. W., *RPC*, 4, 51 (1973); Eitel, K. et al., *RPC*, 14, 119 (1984).
- [32] Corbett, J. F., *RPC*, 4, 3 (1973); 15, 52 (1985).
- [33] Groebke, W., Martin, G., *RPC*, 14, 132 (1984).
- [34] Dien, C. K., "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol. VII, pp. 81~131, Academic Press, New York, 1978; Martin Processing Inc., *Text. Chem. Colorist*, 8(5), 42 (1976).
- [35] Saus, W., Knittel, D., Schlemeyer, E., *Textil Praxis*,

- 47, 1052(1992).
- [36] Miles, L. W. C., *RPC*, **4**, 44(1973); Miles, L. W. C., "Textile Printing", chap. 5, Dyers Co. Publications Trust, Bradford, 1981.
- [37] Alsberg, F. R., *RPC*, **12**, 66(1982).
- [38] Schwindt, W., Faulhaber, G., *RPC*, **14**, 166(1984); 同[5], 345~350页。
- [39] 同[5], 358~365页。
- [40] Glover, B., *RPC*, **8**, 35(1977).
- [41] Dawson, T. L., *RPC*, **22**, 22(1992).
- [42] Provost, J. R., *RPC*, **18**, 29(1988); 应燮元, 上海染料, (4), 35(1992).
- [43] 同[5], 376页。
- [44] "Colour Index", 3rd ed., 4th revision, vol. 1~9, Society of Dyers and Colourists, Bradford, Yorkshire, 1992.
- [45] "Ullmann", 5th ed., vol. A9, p. 109, 1987; 同[16], 555~585页; Park, J., Short, J., *RPC*, **12**, 1(1982).
- [46] GB 3671—83。
- [47] GB 2381—80。
- [48] HG 2-801—75。
- [49] Rattee, I. D., 在大连理工大学讲学稿, 1982年; 同[16], 554页。
- [50] AATCC Scheme, *Amer. Dyestuff Rep.*, **57**, 817(1968); Subramanian, R. V. R., Taraporewala, K. S., *J. Soc. Dyers and Col.*, **88**, 394(1972).
- [51] Blackburn, D., Meldrum, K., *J. Soc. Dyers and Col.*, **77**, 22(1961).
- [52] "Ullmann", 5th ed., vol. A9, p. 112, 1987.
- [53] Jordinson, F., Rockwook, R., *J. Soc. Dyers and Col.*, **78**, 122(1962); Bode, A., *Melliand Textilb.* (English edition), **41**, 34(1960); 同[16], 533页。
- [54] Thumm, O., Benz, J., *Amer. Dyestuff Rep.*, **55**, 15(1966).
- [55] 杨锦宗, 《染料分析与剖析》, 第11~15章, 化学工业出版社, 北京, 1991年; 同[16], 第8章。
- [56] Park, J., *RPC*, **10**, 20(1979); Langton, M., *RPC*, **14**, 176(1984).
- [57] GB 8481 1—84。
- [58] GB 8481 4—85。
- [59] GB 250—84。
- [60] GB 251—84。
- [61] FJ 560—86。
- [62] FJ 561—86。
- [63] GB 730—86。
- [64] GB 1925—80。
- [65] GB 3921—83。
- [66] GB 3922—83。
- [67] GB 3920—83。
- [68] GB 5718—85。
- [69] GB 5711—85。
- [70] GB 5713—85。
- [71] GB 5714—85。
- [72] GB 6152—85。
- [73] GB 7069—86。
- [74] GB 7070—86。
- [75] GB 7072—86。
- [76] GB 7071—86。
- [77] GB 7073—86。
- [78] GB 7075—86。
- [79] GB 7074—86。
- [80] GB 7078—86。
- [81] ANSI L14.3—1973/R 1960; AATCC 11—1975。
- [82] AATCC 140—1976。
- [83] AATCC 141—1976。
- [84] AATCC 146—1976。

基本参考文献

1. Vickerstaff, T., "Physical Chemistry of Dyeing", 2nd ed., Oliver and Boyd, London, 1954.
2. Zollinger, H., "Color Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.
3. Venkateraman, K., "Analytical Chemistry of Synthetic Dyes", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.
4. Peters, R. H., "Textile Chemistry", vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1975.
5. Bird, C. L., Boston, W. S., "The Theory of Coloration of Textiles", Dyers Company Publications Trust, Society of Dyers and Colourists, Bradford, Yorkshire, 1975.
6. Dawson, T. L., *Rev. Prog. Col.*, **1**, 133(1970).
7. 张壮余、吴祖望, 《染料应用》, 化学工业出版社, 北京, 1991年。

ranliao ji ranliao zhongjianti

染料及染料中间体 Dyes and Dye Intermediates

姚蒙正 大连理工大学化工学院 (2., 3., 4., 7.)

程侣柏 大连理工大学化工学院 (1., 5., 6.)

1. 染料.....	361	3. 6. 还原.....	376
1. 1. 概述.....	361	3. 7. 碱熔.....	377
1. 1. 1. 发展简史.....	361	3. 8. 卤原子置换.....	378
1. 1. 2. 定义及分类.....	362	3. 9. 重排.....	379
1. 1. 3. 染料的命名.....	363	3. 10. 羟基与氨基互相转换.....	380
1. 1. 4. 染料的复配及标准化.....	364	3. 11. 羧化.....	380
1. 2. 染料的结构与颜色.....	364	3. 12. 缩合、二聚与闭环.....	381
1. 2. 1. 近代染料发色理论.....	364	3. 13. 氧化.....	384
1. 2. 2. 量子化学方法.....	365	3. 14. 重氮化与偶合.....	386
1. 3. 《染料索引》及其应用.....	366	4. 设备与生产.....	387
2. 染料中间体.....	366	4. 1. 生产工艺.....	387
2. 1. 定义.....	366	4. 2. 主反应设备.....	388
2. 2. 原料来源.....	367	4. 3. 后处理反应设备.....	388
2. 3. 常用的染料中间体和辅助试剂.....	367	5. 分析方法.....	388
2. 4. 染料中间体化学.....	368	5. 1. 染料的分离及提纯.....	388
2. 4. 1. 芳香族亲电取代.....	368	5. 2. 染料类别鉴定.....	389
2. 4. 2. 已有取代基的转化.....	369	5. 3. 染料及中间体的分析.....	389
2. 4. 3. 相转移催化在芳香族取代反应中的 应用.....	371	5. 3. 1. 化学分析.....	390
3. 重要的单元反应.....	371	5. 3. 2. 色谱法.....	390
3. 1. 磺化.....	371	5. 3. 3. 光波谱分析.....	390
3. 2. 硝化.....	372	5. 3. 4. 元素分析.....	390
3. 3. 亚硝化.....	373	6. 经济概况.....	390
3. 4. 卤化.....	374	7. 安全生产与环境保护.....	392
3. 5. 弗里德尔-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 烷化与酰化.....	375	7. 1. 安全生产.....	392
		7. 2. 环境保护与三废治理.....	392
		参考文献.....	393

1. 染料

1. 1. 概述

1. 1. 1. 发展简史^[1~3]

在古代,人们在长期的实践中,已经知道如何由矿

物、植物、动物中提取有色物质,如靛蓝、茜素、五倍子等都是古代人类使用的天然染料。随着19世纪中叶产业革命的兴起,纺织业从传统的手工业转入大规模工业生产,对染料的需求十分迫切,而天然染料产量有限,远不能满足商品化的要求,这样合成染料的出现,就成为生产力发展的必然结果。

1856年,英国人W. H. 珀金(W. H. Perkin)在合成

奎宁时,偶而发现了一种可以把丝染成红紫色的水溶性染料,第二年即在他父亲的帮助下建立了工厂,进行工业化生产,并把该染料命名为苯胺紫(mauveine)。这一品种目前已公认为是历史上第一个合成染料,可认为是染料工业的第一个里程碑。此后,合成染料进入了蓬勃发展时期,到本世纪初,一批模仿天然染料的靛蓝、阴丹士林等棉用染料,以及随重氮化、偶合反应的发现而发展起来的偶氮染料,几乎全部取代了原有的天然染料。

染料工业的发展与纺织印染工业是密切相关的。印染工业对染料在应用过程中提出性能改进的信息,始终是染料化学研究的重要推动力。50年代初,英国人I.D. 赖蒂(I.D. Rattee)根据羊毛染色中早期的工作,研究2,4-二氯均三嗪染料与羊毛在染色过程中的成键反应,并进一步发展到在水介质中与纤维素纤维的反应。W.E. 斯蒂芬(W.E. Stephen)用添加缓冲剂的方法解决了染料的商品化。帝国化学工业公司(ICI)在1950年以普施安(Procion)的牌号将该类染料投放市场,并命名为活性染料(reactive dye),为合成染料增添了一个新的类别。此后,在60年代,活性染料得以迅猛发展,工业发达国家的各大染料公司竞相开发具有各自特色的新系列品种,研究的领域几乎涉及所有有机化学中可与纤维发生反应的化学基团。由此可见,活性染料的发现,可认为是染料工业发展史中的第二个里程碑。

同时,合成纤维推动了分散染料的发展,涂料印花改变了印花传统工艺。这些成果均说明染料工业与印染工业间的相互联系。

如上所述,从1856年起,合成染料从发明到工业化,经历了一个长期的发展过程,并形成了染料化学学科。但在70年代中期,一些工业发达国家的染料研究开发,却面临着若干重大的障碍,出现了染料新品种投放市场速度显著下降的倾向。其基本原因如下:传统的染料及中间体生产中三废污染严重,法律规定的控制指标使许多产品均无法生产;对新产品毒性控制的要求日益严格,研究开发经费投资甚至达到专利权保护年限中无利可图的程度;纺织品所需染料品种已基本满足要求,而合成纤维新品种的开发并没有突破性进展。与此相反,在近20年中,随着电子工业、信息工程等高新技术领域的兴起,对具有各类特殊性能的功能染料(functional dye)的需求则日益增加。根据上述情况,70年代中期,各工业发达国家从事染料生产的大公司就对传统纺织品用染料工业生产的长期方针进行调整,提出了染料研究开发需要转向的战略思想。日本从80年代开始大力发展功能染料,成效尤为突出,目前日本约有40多家工厂,生产20多类功能染料。

由上述发展简史可见,染料的研究与生产,是与社会整体生产力的发展水平密切关联的。

中国是世界上最早应用天然染料的国家之一。但在

1949年以前,由于工业落后,仅1937年,进口染料就达15kt,是当时世界上进口染料最多的国家之一。尽管如此,在大连、青岛等地已有硫化染料的生产,而在上海、天津也有一些小染料生产厂及加工厂。在发展国民经济的第一个五年计划时期,即在吉林市建立了第一个以生产中间体及还原染料为主的大型综合性企业——吉林染料厂,同时也扩建及改造了一批中小企业。为中国的染料工业奠定了基础。1958年上海染化八厂首先开发生产了活性染料,标志着中国染料工业自行发展的新阶段。以后的四十多年中,大专院校、研究院所及生产企业密切配合,在先后八个五年科技规划中,在新品种开发、工艺改进等方面取得很大进步。目前染料年产量已达150kt左右,中国的印染行业对染料的需求基本上均可满足,进口染料量仅占需求量的10%左右,而每年出口的染料量已达总产量的1/3左右。

1.1.2 定义及分类

有色物质采用适当的方法,能使纤维或其他材料染成鲜明而坚固的颜色,称为染料。目前有实用价值的染料都是有机化合物,所以又称有机染料。有色物质除染料外,还有颜料。染料与颜料的区别在于着色的方法不同,前者的着色过程(即染色)所使用的介质多数均为水介质;而颜料则主要用涂刷成膜的方法着色,均属非水溶性化合物,介质也以非水介质居多,如油漆、油墨等。

在提出染料分类前,首先应对染料的应用领域加以区别,从这个概念出发,染料可分为纺织品用染料、非纺织品用染料及功能染料三大类。

纺织品用染料的主要对象是织物,如各种服装用布、装饰用布、地毯等。应用部门则是纺织印染工业。纺织品的原材料是各种纤维,所以也可认为染料的主要应用对象是纤维。纤维的性质对染料的应用起着决定性作用。按其来源可分为天然纤维、化学纤维及合成纤维,它们均可用适当的染色工艺用染料进行染色。

非纺织品染料是指染料在纺织品以外领域中的应用,如食用色素、纸张、皮革、洗衣粉中添加的增白剂、汽油及蜡的着色剂等。

功能染料是80年代起开始出现的一类新染料。是以染料所具有的特殊功能或特殊专用性而命名的,这种特性通常都与近代先进技术密切相关的光、电、化学、生化等应用特点有联系。当然,功能染料也可认为是非纺织品用染料,但由于这种分类不能突出与高、新技术发展中的联系,所以逐步形成功能染料这一新分类领域^[4~6]。

染料又可按化学结构及应用对象进行分类。

染料的化学结构分类是按其结构中含有共同的基本结构如靛族、芳甲烷、蒽醌环、酞菁等,或是含有共同的基团如偶氮基、硝基等进行分类的方法。按化学结构分类对染料的合成化学有重要意义。其主要类别如下。

- (1) 偶氮染料 含有偶氮基(—N=N—)的染料。
- (2) 硝基和亚硝基染料 含有硝基(—NO₂)和亚硝基(—NO)的染料。
- (3) 芳甲烷染料 包括二芳甲烷和三芳甲烷染料。
- (4) 蒽醌染料 含有蒽醌环结构的染料,如羟基及氨基蒽醌及其磺酸衍生物的染料。
- (5) 稠环酮染料 含有稠环酮或其衍生物的染料。
- (6) 靛族染料 含有靛蓝或类似结构的染料。
- (7) 硫化染料 通过硫或多硫化钠的硫化作用所生成的染料。
- (8) 酞菁染料 含有酞菁金属络合物的染料。
- (9) 酞亚胺染料 苯酞中的一个或两个氧原子被亚氨基置换而成的含酞亚胺结构的染料。
- (10) 其他 上述分类中未包括的结构,如二苯乙烯类染料、香豆素类染料等。

按染料的应用分类依据是:染料的应用对象;染料的染色方法;染料的应用性能;染料与被染物质的结合型式等。应用分类有多种方案,相互间略有差异,在此介绍的分类型为国内常用的应用分类方案。

其主要类别如下。

- (1) 酸性染料 包括一般酸性染料、弱酸性染料,酸性络合染料。染料分子中含磺酸基、羧基等酸性基团。在酸性或弱酸性染浴中染蛋白质纤维和聚酰胺纤维,可与纤维中的氨基或酰氨基相结合而染色。
- (2) 酸性媒介染料 除具有酸性染料的特性外,在染色过程中用金属盐进行媒染处理。一般用于羊毛织物的染色。
- (3) 中性染料 为金属络合的酸性染料可在中性介质中染蛋白质纤维和聚酰胺纤维。
- (4) 冰染染料 由重氮组分和偶合组分在纤维上反应形成的不溶性偶氮染料。由于染色在冰冷却下进行,所以称冰染染料。主要用于棉布的染色。
- (5) 碱性染料 染料分子中含碱性基团,如氨基或取代氨基,与蛋白质纤维上的羧基成盐而直接染色。
- (6) 阳离子染料 包括一般阳离子染料及分散型阳离子染料。染料分子中存在至少一个阳离子基团,可与腈纶纤维中第三单体上含的磺酸基或羧基成盐而染色。
- (7) 直接染料 包括一般直接染料及直接耐晒染料。染料分子对纤维有直接性,可与纤维素分子之间形成氢键结合。
- (8) 分散染料 染料分子中不含水溶性基团,用分散剂将染料通过研磨分散成极细的颗粒进行染色。主要用于涤纶、锦纶、醋酸纤维的染色。
- (9) 反应染料 常称活性染料。染料分子中含有反应性基团,染色时与纤维分子中的羟基或氨基发生化学结合。主要用于棉、麻、丝等纤维的染色,亦能用于羊毛和聚酰胺纤维的染色。

(10) 硫化染料 染料不溶于水,可在硫化碱溶液中染色,主要用于棉纤维的染色。

(11) 还原染料 染料不溶于水,用强还原剂(如保险粉 Na₂S₂O₄)在碱性溶液中还原成隐色体而染色,再经过氧化,使隐色体在纤维内转变成不溶于水的染料。主要用于纤维素纤维的染色。

(12) 涂料印花浆 涂料印花浆中的有色物质是有机颜料,称为涂料色浆。它再与粘合剂和乳化浆在印花时混合使用,达到使织物着色的目的。可用于各种织物的印花。

(13) 其他染料 为一些应用量较小并有一定局限性的染料,如酞菁素、溶蒽素、溶靛素等。

上述应用分类是指纺织品上用染料。在非纺织品染料中,已列入中国染料商品手册的主要有食用染料、毛皮染料、皮革喷涂染料和溶剂染料^[7]。

1.1.3. 染料的命名

各国生产的商品染料均由各生产公司自行规定牌号,再加入表征色区的色称及尾称,组成商品名称。因此,同一结构的染料,由于各公司所用牌号不同,命名标准也不一致,往往会有多个名称。有关国外染料商品的名称,将在1.3.《染料索引》及其应用中作简要介绍。

中国规定了自己的染料命名国家标准,采用三段命名法命名,由冠称、色称和尾称三段组成。

(1) 冠称 染料应用分类中的类别如酸性、弱酸性、直接、中性、反应(活性)、分散、还原等。

(2) 色称 表示染料色泽所在的色区。按标准色卡规定,色泽分为10个色域,38个色区,即38个色称。如表1所示。

表1 染料色称

序号	色域	色区(色称)
1	黄	荧光黄、艳黄、金黄、黄、深黄
2	橙	荧光橙、艳橙、橙、深橙
3	红	荧光大红、荧光红、艳大红、艳红、大红、红、紫红、桃红、深红
4	紫	红紫、艳紫、紫、深紫
5	蓝	艳蓝、翠蓝、蓝、深蓝
6	绿	艳绿、绿、深绿、橄榄绿、橄榄
7	棕	黄棕、红棕、棕、深棕
8	藏青	藏青
9	灰	灰
10	黑	黑

(3) 尾称 表示染料的光色、性能和用途等特征。以英文字母B、R、G、D等表示色光,以C、F、L等表示性能和用途。以阿拉伯数字(1~10)表示色光变化的程度。

英文字母表示的意义如下:

- R 红光
- G 绿光(黄色域)或黄光(其他色域)
- B 蓝光
- N 新型、色光特征或接近中性灰色
- D 深或暗
- V 亮
- F 有荧光
- L 比同类同系列的染料品种有显著较高的耐晒牢度
- C 比同类同系列的染料品种有显著较高的耐氧牢度
- M 比同类同系列的染料品种有显著较高的耐缩绒牢度
- T 能染成很深的色泽
- W 适用于染羊毛

待命名的染料,需按规定的染色方法,用规定的织物进行染色,制成染样色卡后,进行评定命名。

例如,商品染料酸性嫩黄 2G,在命名中冠称为“酸性”,说明染料属于酸性染料,色称为“嫩黄”,表示染料的主色处于黄色区的艳黄(即嫩黄)色区,尾称 2G 表示染料带绿光,其程度为 2。

1.1.4. 染料的复配及标准化

染料工厂在合成车间生产得到的产品不是最终商品,称为原染料。原染料必须经一系列处理,才能加工成为有统一质量的商品染料。这是因为生产批次不同,以及操作因素的影响,染料的含量会因批次不同而有所差异,因此必须在商品化过程中,经测定、计算、拼混等过程,得到符合标准强度及色光的商品,才可投放市场。

染料的商品形态有多种形式,可分为粉状、粒状、浆状及液状四大类。

各类染料随其应用方法的不同,需经过不同的加工过程,如分散染料需与分散剂一起经研磨后才能达到一定细度的颗粒,以适合染色的需要,这一过程称为染料的后处理。

某些染料由于色光上的要求,要进行多组分的复配,如分散黑即是用黄、红、蓝三种颜色的原染料,按一定配方复配而得。近年来发现某些染料在多组分复配后,可提高染料的着色性能,这种现象称为复配增效作用。

上述过程,统称为染料的后处理及商品化(见染料加工后处理)。

1.2. 染料的结构与颜色

1.2.1. 近代染料发色理论

染料产生颜色的原因,在于染料分子可选择吸收入

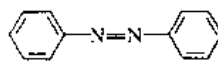
射光中某一段波长的光线。有关这方面内容,参见颜色。

自合成染料出现后,染料化学家一直在寻找从理论上解释染料发色的原因。本世纪初,威特(Witt)即提出发色团、助色团理论,认为有机分子具有颜色是由于分子中存在有偶氮基、羧基、烯基、硝基、亚硝基等不饱和基团,这种有机化合物称为发色团。除发色团以外,分子中的氨基、羟基、亚氨基、烷氧基等基团有加强发色团的发色作用,称为助色团。有机分子的颜色是发色团和助色团协同作用的结果。以后,又出现过醌构理论以及共振论等。但总体来说,上述各类理论均有一定的缺点,在解释染料发色现象时均出现明显的片面性。70年代中期,英国学者格里菲斯(J. Griffiths)在综合以前的各种染料发色理论以及大量有关染料结构与颜色关系研究工作的基础上,提出了近代染料发色理论,认为按染料分子的结构中存在下列四类发色体:

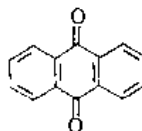
- (a) $n \rightarrow \pi^*$ 发色体;
- (b) 吸电子-供电子发色体;
- (c) 基于非环多烯及环多烯的发色体;
- (d) 菁型发色体。

其中第二类吸电子-供电子发色体,常简称为吸-供电子发色体,是染料中出现最多的发色体系,将作重点介绍,其他有关的发色体系,可参阅文献[1]。

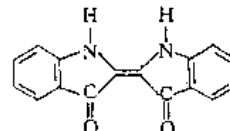
(1) 共轭体系 在吸-供电子发色体系中,染料分子首先必须具备有大 π 键共轭骨架,如偶氮染料中的偶氮苯(1),蒽醌染料中的蒽醌(2),靛族染料中的H型靛族(3)骨架。



(1)



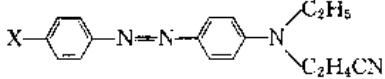
(2)



(3)

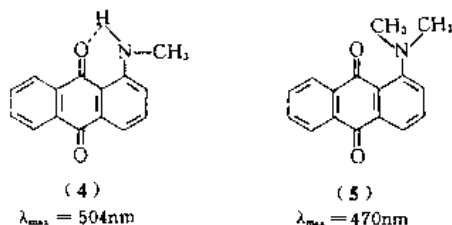
此外,染料分子中需存在一个或多个与共轭体系相联结的供电子基团,如氨基($-\text{NH}_2$)、羟基($-\text{OH}$),组成染料分子的供电子体系,这一体系与染料分子中另一部分吸电子基团共轭。染料的吸收光谱即取决于分子骨架中的共轭体系骨架供电子基及吸电子基的性质。在通常情况下,若共轭体系骨架一定,则供电基团的供电性愈强,吸电子基团的吸电性愈强,染料的深色位移就愈大。下列偶氮染料中的供电基团为N-乙基、N-氰乙基氨基,它与偶氮苯组成染料分子的供电子体系,而与此相联的吸电子基团的变化,则引起染料吸收光谱的最高吸收值(λ_{max})随之变化(见表2)。此数值变化与吸电子基团的哈梅特(Hammett)常数成正比^[3]。

表 2 取代基对最高吸收波长的影响

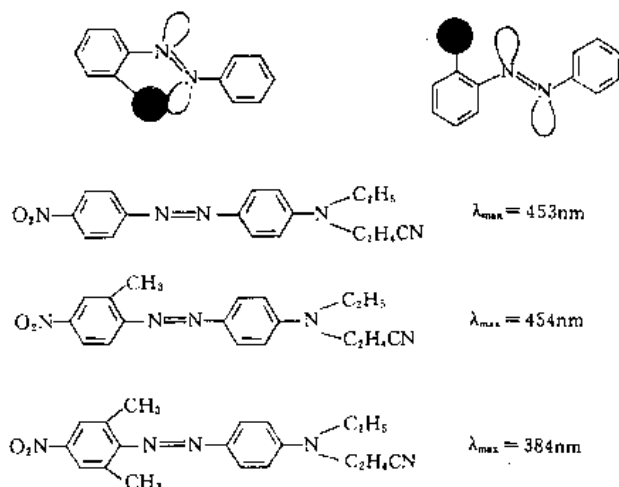
					
X	δ	λ_{\max}	X	δ	λ_{\max}
H	0	399	CF ₃	0.50	416
NO ₂	0.778	453	Cl	0.277	409
CN	0.660	433	CH ₃	0.170	399

(2) 氢键效应 在蒽醌衍生物中,若 1 位供电子取代基上带有氢原子,则该氢原子易与蒽醌中位的羰基形成氢键,并产生明显的深色效应;而处在 2 位的取代基则没有上述氢键效应。其取代基的深色效应规律符合通常供电性愈强,深色效应愈大的普遍规律。

如在 1-取代蒽醌中,1-甲氨基蒽醌(4)的 λ_{\max} 反比二甲氨基蒽醌(5)大,即是由于前者分子中有氢键效应所致。



(3) 空间效应 偶氮染料中,氮原子孤对电子对轨道占有一定的体积,当邻位有大体积取代基时,与该轨道间会存在空间障碍,由于与偶氮基相联的苯环间是单键,可自由旋转,因此,在邻位有单个大体积取代基时,可通过单键旋转消除空间障碍。若邻位有两个大体积取代基,则空间障碍不能消除,随之产生的单键旋转会形成非平面结构,削弱了共轭,会引起浅色位移。

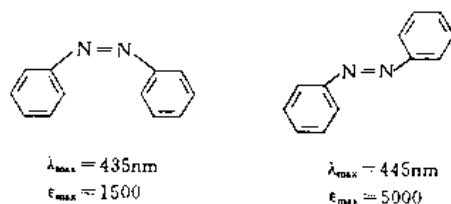


—CH₃、—NO₂、—CF₃等基团的体积较大,其空间效应明显。CN基是棒形结构,没有空间障碍。

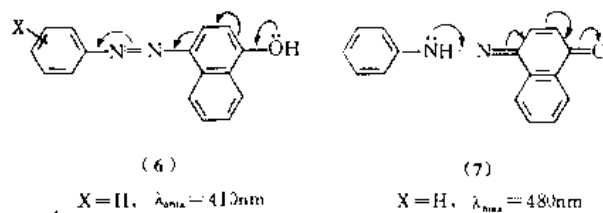
(4) 互变异构 染料分子有时可能存在互变异构现象,在互变异构体间有一定的平衡。互变异构体由于分子结构的构型不同,吸收光谱的特性也不同。

在偶氮染料中,常见的有顺、反异构及胍体-偶氮体异构。

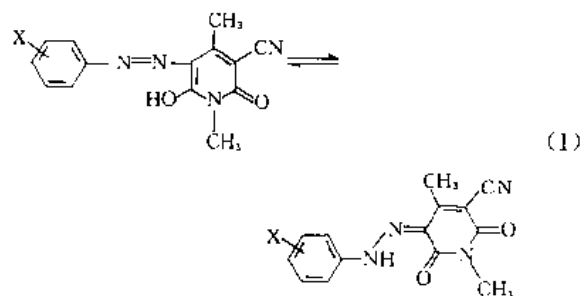
偶氮苯的顺反异构中,顺式最高吸收波长短,吸收程度也低;而反式则反之。



偶氮体(6)及胍体(7)的互变异构是偶氮染料中最常见的现象。一般来说,偶氮体的颜色浅,胍体的颜色深。



很多偶氮染料均以偶氮体存在,但某些偶合组分如芳基吡唑酮、吡啶酮等生成的偶氮染料,则主要以胍体结构存在^[8~10],如式(1)所示。



1.2.2 量子化学方法^[11~16]

用量子化学方法可根据染料分子结构定量计算出光谱性能。按照量子化学的基本观点,认为染料分子选择吸收入射光的能量,使分子内的电子运动状态发生变化,在未吸收光能前,电子运动状态为基态,而吸收光能后为激发态,两者的差值称为电子跃迁能 ΔE 。以式(1)表示:

$$\Delta E = E_{\text{激发态}} - E_{\text{基态}} = h\nu \quad (1)$$

按照量子力学的观点,分子只能处于若干个特定分立的能态中,这种能态与电子在分子内的运动状态有关。电子在分子内的运动状态简称分子轨道,它可用波函数的形式表示。式(1)可表示分子内电子波函数与能量的关系:

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (2)$$

式中 H —哈密顿(Hamilton)算符;

ψ_i —电子运动状态,亦即分子轨道的波函数;

E_i —波函数的能量,亦称能阶。

波函数方程是一个十分复杂的方程,对染料分子这样复杂的体系,目前尚不能精确求解,为此,必需采用一些简化的方法。随之就产生各种不同的分子轨道法。常用的有:自由电子法(FEMO),休格尔法(HMO),PPP法(PPP-MO),全忽略微分重叠法(CNDO),从头计算法(ab initio)等。其中PPP-MO法由于计算工作量较小,可在一般微机上操作,对染料分子的吸收光谱计算最为常用。它的主要特点为:可计算最高吸收波长(λ_{max})、谐振强度(f ,与摩尔消光系数 ϵ_{max} 对应)、吸收波峰的半峰宽 $\Delta\lambda_{1/2}$ (与染料颜色的鲜艳度有关联)。此外,该法具有可有效地考虑分子中非碳原子的影响,各取代基的影响;可识别空间构形;可区别单重态及三重态的跃迁能等。因此,目前在染料分子结构与颜色关系的研究中已广泛应用。

在上述三种计算结果中,最高波长 λ_{max} 的计算是最重要的。它的计算原理见式(1)。而跃迁能 ΔE 则与分子内分子轨道的能量有关。按分子轨道理论的处理方法是将分子中各类不同的电子填充到各自的分子轨道中,其中参与共轭 π 键体系的 P 电子称为 π 电子,填入 π 分子轨道内,而 δ 电子则填入 δ 分子轨道内。按这样处理建立起来的分子模型即可用于计算跃迁能。计算时采用的分子轨道可近似地用未受激发前的基态分子轨道来描述。当染料分子吸收光能时,电子由于吸收光能而能量增高,可近似地处理为电子由分子内最高占有轨道(HOMO)向最低空轨道(LUMO)间的跃迁。因此,跃迁能 ΔE 即为 E_{LUMO} 与 E_{HOMO} 间的差值。可用图1表示。

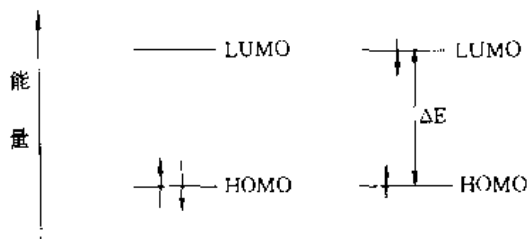


图1 电子跃迁能量图

在有机化合物分子中, π 键的最高占有轨道能量高,而最低空轨道的能量低,所以最易跃迁。这一现象也被称为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

1.3 《染料索引》及其应用

《染料索引》(Color Index, C.I.),它是由英国染料与印染工作者协会和美国纺织化学与印染工作者协会合编出版的。1971年出第三版,并逐年增加补充,逐步形成第三版的增订本系列。

《染料索引》第三版中按品种结构收集了约8000个品种,分别按应用分类编号及按结构分类编号,即同一个染料在《染料索引》中有两种编号。由于各生产染料公司对品种结构保密的关系,对一个品种而言,可能只有应用分类编号而缺结构分类编号,这说明该品种的结构尚未公开发表。

按染料应用分类,在每一个应用分类下,分别按染料颜色依色谱顺序:黄、橙、红、紫、蓝、绿、棕、灰、黑排列,再在同一种颜色下,对不同染料品种编号。如C.I.酸性黄1(C.I. Acid Yellow 1);C.I.直接红28(C.I. Direct Red 28);C.I.颜料蓝15(C.I. Pigment Blue 15)等。根据应用编号,即可查到该染料的类属、色调、应用性能、各项牢度、应用范围等。

按染料结构分类时,分别按偶氮、蒽醌等结构类别加以编号,并可查到相应的应用分类编号。如C.I.10316为C.I.酸性黄1;C.I.22120为C.I.直接红28。利用结构分类编号可查到相应染料品种的化学结构、简单制法、发明者及参考文献。

此外,《染料索引》还提供各生产染料公司的牌号名称与应用分类编号及结构分类编号的对照索引。

中国在1994年,为适应染料工业及广大科技人员的需要,中国化工信息中心根据《染料索引》第三版1~9卷及有关的国内外文献资料,编译出版了《染料品种指南》手册。该手册列出近5000个染料、颜料及荧光增白剂品种的化学结构式,以及一些简要的信息,它不仅汇集了自《染料索引》第三版出版以来到90年代初公布的全部染料结构,同时也编录了部分未公开发表的染料结构。此外,除《染料索引》已发表的国外生产厂及染料牌号外,也收集补充了中国生产品种的牌号及生产厂家。

2. 染料中间体

2.1 定义

合成染料的主要有机原料是各种芳烃,经过一系列有机单元反应过程,制得许多连接不同取代基的芳烃衍生物,再由这些芳烃衍生物作进一步化学和物理加工,方得到一大批不同色泽、不同应用性能的染料。人们将这些芳烃衍生物,如对硝基苯胺、2-萘酚等统称为“染料中间

体”。随着有机化学工业的迅猛发展,芳烃衍生物的应用范围日益扩大,它们除了可被用来生产染料以外,也广泛用于农药、医药、香料等多种精细化工产品的合成,而且作为合成染料用的染料中间体,也早已不再局限于芳烃衍生物,如许多杂环化合物,由于制得的染料往往色泽鲜艳、发色强度高,已日益引起染料工作者的重视。

2.2. 原料来源^[19,20]

煤与石油是获得芳烃原料的两大主要来源。在隔绝空气条件下将煤加热到1000℃,便得到焦炭和许多焦炉挥发物,焦炭用于炼钢。从焦炉挥发物中则可回收许多宝贵的化工原料,其中包括苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、二氢萘、苊、吡啶、喹啉、苯酚、甲酚等数百种重要有机原料,统称为炼焦副产物。1t煤经炼焦加工约可获得200kg有机产品。据统计,从煤炭中获得有机原料的绝对量虽然有所递增,它在总的烃类原料来源中所占比重,则不断下降。以美国为例,炼焦苯在1956年时约占总苯产量的62%,1965年降为14%,到1977年已仅占9%;1977年时美国出售的99%二甲苯、97%甲苯、91%苯和42%萘,均系来自石油炼制。

炼油厂通过蒸馏将原油切割为各种不同的馏分,其中第二个和第三个馏分分别称为轻石脑油(也叫直馏汽油)和重石脑油,其沸程在30~200℃,相当于C₅~C₁₀烃类。由轻石脑油或重石脑油催化重整,可获得苯、甲苯和二甲苯;以重石脑油为重整原料,则生成甲基萘。

有必要指出,自然界中煤的蕴藏量远远大于石油,一旦石油资源短缺,则以煤作为化工产品原料来源的重要性,有可能再次上升。

2.3. 常用的染料中间体和辅助试剂

染料合成涉及到种类繁多的染料中间体,据不完全统计,常用的染料中间体约有500余种,基本均属于环状化合物,其中除芳环化合物占绝大多数以外,也有少部分是脂环和杂环化合物。这些中间体,尤其是一些生产吨位较大的中间体,除生产染料外,也广泛用在其他有机化学工业。例如,苯酚、邻苯二甲酸酐和苯胺,虽然都是合成染料必不可少的重要中间体,然而占其生产总量中的绝大部分,则是应用在塑料工业、合成纤维工业和橡胶工业。表3列出部分常用染料中间体的名称和中国最近几年的年产量。为了便于检索,表中同时给出这些品种的CAS登录号。

在合成染料中间体及染料时,除了芳烃以外,还必须采用多种脂肪族试剂和无机试剂。常用的脂肪族试剂有:甲醛、醋酸、醋酸钠、醋酐、氯乙烷、溴乙烷、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、甲醇、乙醇、环氧乙烷、乙烯、丙烯、丙烯腈、烷胺、链烷醇胺等。常用的无机试剂有:硫酸、发烟硫酸、三氧化硫、硝酸、盐酸、氯磺酸、氢氧化钠、

氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钙、碳酸氢钠、氯、溴、三氯化磷、五氯化磷、氧氯化磷、氯化亚砷、氨水、亚硝酸钠、氯化钠、氯化钾、氟化钠、氟化钾、氧化镁、硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、低亚硫酸钠、铁屑、硫黄、硫化钠、次氯酸钠、高锰酸钾、重铬酸钠、二氧化锰、氯化锌、三氯化铝、铜粉、沸石、氯化亚铜、氯化亚锡、过氧化氢、氢气、氯气等。

表3 1990~1992年中国部分染料中间体的产量

名 称	CAS 登录号	年产量,t		
		1990	1991	1992
苯系				
硝基苯	[98-95-3]	59400	78000	90000
苯胺	[62-53-3]	39000	50000	60000
N,N-二甲基苯胺	[121-69-7]	4100		
乙酰乙酰苯胺	[102-01-2]	500		740
间苯二胺	[108-45-2]	960		800
二苯胺	[122-39-4]	1100		1100
苯酚	[98-82-8]	107000	111400	101100
对苯二酚	[123-31-9]	2750	2750	3400
水杨酸	[69-72-7]	8700	10400	11450
对氨基苯酚	[123-30-8]	4400	2900	3150
间氨基苯磺酸	[121-47-1]	1200		700
对氨基苯磺酸	[121-57-3]	1500	2000	1100
对氨基偶氮苯	[60-09-3]		1450	
氯苯系				
氯苯	[108-90-7]	84000	91000	111500
邻二氯苯	[95-50-1]	1100	1700	850
对二氯苯	[106-46-7]	1100	900	700
邻硝基氯苯	[88-73-3]	17400	21400	25400
对硝基氯苯	[100-00-5]	37900	44700	53600
邻硝基苯甲醚	[91-23-6]	2000	1400	4900
邻氨基苯甲醚	[90-04-0]	4300	4000	3300
对硝基苯酚	[100-02-7]	21700	9400	
对氨基苯甲醚	[104-94-9]	4800		2300
2,4-二硝基氯苯	[97-00-7]	23300	20500	23200
3,3'-二氯联苯胺	[91-94-1]	约100	约100	约100
甲苯系				
邻硝基甲苯	[88-72-2]	7300	11300	15000
对硝基甲苯	[99-99-0]	4100	6200	9100
邻甲苯胺	[95-53-4]	4500	5400	6700
对甲苯胺	[106-49-0]	1400		约700
3,3'-二甲基联苯胺	[119-93-7]	130	160	180
对甲苯磺酸	[104-15-4]	4300		
2-氨基-4-氯-5-甲基- 苯磺酸(2B酸)	[88-51-7]	240	500	100
2-氨基-4-甲基-5-氯- 苯磺酸(CLT酸)	[88-53-9]	600	770	420
4,4'-二氨基二苯乙烯- 2,2'-二磺酸(DSD酸)	[81-11-8]	1600	1300	1500
苯甲醚	[100-52-7]	500	1300	

续表

名 称	CAS 登录号	年产量,t		
		1990	1991	1992
萘系				
邻苯二甲酸酐	[85-44-9]	130700	172600	170200
2-萘酚	[135-19-3]	33400	20800	24300
2-羟基萘-3-甲酸	[92-70-6]	10300	5300	7100
1,4-羟基萘磺酸 (NW 酸)	[84 87 7]	100	600	380
2-萘胺-1-磺酸 (吐氏酸)	[81-16-3]		3800	4500
2-氨基-5-萘酚-7-磺酸 (J 酸)	[87-02-5]	1800	2300	1550
2-氨基-8-萘酚-6-磺酸 (Y 酸)	[90-51-7]	960	700	550
1-氨基-8-萘酚-3,6-二 磺酸(H 酸)	[90-20-0]	3000	4300	4700
1-氨基-2-萘酚-4-磺酸 (1,2,4-酸)	[116-63-2]	700	300	750
蒽醌系				
蒽醌	[84-65-1]	5700	5700	7860
1,4-二羟基蒽醌	[81-64-1]	1400	2100	1700
1-氨基-4-溴蒽醌-2- 磺酸(溴氨酸)	[116-81-4]	815	760	1020
杂环系				
1-(4'-磺酸苯基)-3- 甲基吡唑-5-酮	[89-36-1]	1350	1400	1100
三聚氯氰	[108-77-0]	1600	2100	3250

注：本表数据由化学工业部规划设计院综合处张式强和郭小蕙提供。

2.4. 染料中间体化学^[21~26]

2.4.1. 芳香族亲电取代

绝大多数染料中间体都是以苯、萘或蒽等芳烃以及含硫或氮原子的杂环化合物为原料，通过一系列单元反应所制成的结构较为复杂的环境化合物，其最基本的骨架则是苯环。

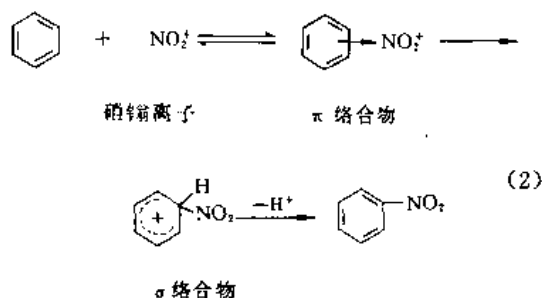
芳香化合物的活泼性源于芳环中 π 电子的离域作用，在电子云密度较高的位置容易发生亲电取代反应，如磺化、硝化、卤化、C-烷化、C-酰化、C-羧化等。

当芳环上已有取代基的邻、对位存在强吸电子基团时，则此取代基容易被其他供电子基团置换，即发生亲核置换反应，如氨基化、羟基化、氰基化等。

芳香族游离基取代反应在染料及染料中间体合成中也有一些实际应用，但相对少得多。

(1) 定位规律 在芳香族取代反应中研究得最多的是亲电取代反应。当芳烃受到亲电子试剂攻击时，首先形成 π 络合物，然后从芳环中夺取一对电子，与环上的某一碳原子形成 σ 键，称作 σ 络合物。这种 σ 络合物由于失去芳环原有的高度稳定性，存在两种转化可能，一是通过可

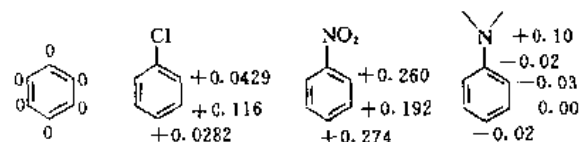
逆过程恢复原来的芳烃结构，一是快速脱去质子得到芳烃的一取代产物。以苯的硝化为例，其反应机理如式(2)所示：



苯的一取代物只有一种，而苯的二取代物则有邻、对、间三种异构体，它们各占多少比例与定位规律密切相关。

影响定位的因素很多，如已有取代基的性质、亲电子试剂的性质、反应的可逆性及反应条件（如温度、催化剂和溶剂）等，其中最重要的是已有取代基的性质。

不同取代基对于环上电子云分布的作用是不同的。以苯为基准，采用分子轨道法近似计算某些苯一取代衍生物的环上有效电荷分布，其结果如下：



然而分子轨道法只考虑了静态因素，取代反应的难易和定位能力强弱，还与动态因素密切相关，即与发生化学反应瞬间的电子云密度分布变化，以及所形成过渡态结构的活化能高低有关。

表4是取代基的分类及其对苯环的定位作用。通常将邻、对位定位的取代基称作第一类定位基，将间位定位的取代基称作第二类定位基。

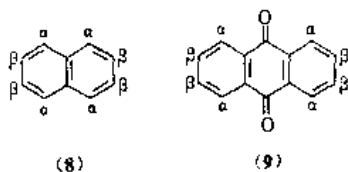
表4 取代基的分类及其对苯环的定位作用

类型	电子机理	实例	定位	反应性
+I, +T	$Ar \rightarrow \overset{\curvearrowright}{Z}$	$-O^-$	邻、对位	活化
+I, +T _弱	$Ar \rightarrow \overset{\curvearrowright}{Z}$	$-CH_3$	邻、对位	活化
$ -I < +T $	$Ar \rightarrow \overset{\curvearrowright}{Z}$	$-OH, -NH_2,$ $-NHCOCH_3$	邻、对位	活化
$ -I > +T $	$Ar \rightarrow \overset{\curvearrowright}{Z}$	$-F, -Cl, -Br, -I$	邻、对位	稍钝化
-I	$Ar \rightarrow \overset{\curvearrowright}{Z}$	$-N(CH_3)_3, -CF_3$	间位	钝化
-I, -T	$Ar \rightarrow \overset{\curvearrowright}{Z}$	$-NO_2, -CN$	间位	钝化

注：表中I、T、T_弱分别表示诱导效应、共轭效应和超共轭效应，“+”、“-”号表示电子云的移动方向。

苯环上的六个位置在未发生取代反应以前是等同

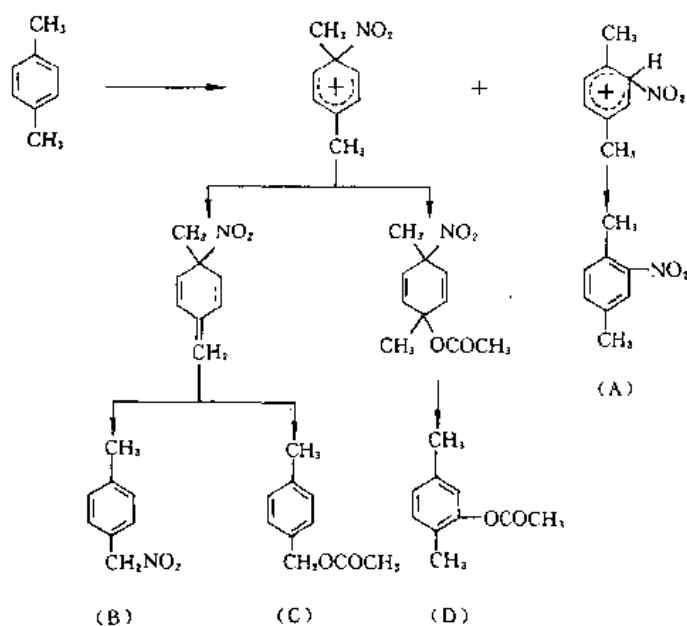
的, 因此一取代只有一种结构, 而萘环 (8) 与蒽醌环 (9) 则不然, 各有四个 α 位与四个 β 位, 它们具有不同的活泼性, 在发生一取代时可得到二种异构体。



萘的硝化和卤化几乎完全得到 α 取代产物。萘的磺化产物结构则与反应温度有关。低温磺化 (约 80℃) 时磺基主要进入 α 位, 高温磺化 (约 160℃) 时磺基主要进入 β 位, 前者受动力学控制, 后者受热力学控制。当萘环上已有一个第一类定位基, 则新取代基进入它的同环; 如果已有取代基属第二类定位基, 则新取代基进入另一环。

蒽醌分子中的两个边环是等同的, 每个边环均可看作有两个相邻的第二类定位基, 因此, 发生取代反应比苯和萘困难得多。蒽醌的硝化或卤化, 主要生成 α 取代物; 用发烟硫酸磺化, 如加入汞盐催化剂, 磺基进入 α 位; 无汞盐存在, 则进入 β 位。由于两个边环的共轭体系是隔离的, 当引入第一个第二类定位基后, 二取代较易发生, 且优先进入另一边环。控制反应深度, 是减少二取代物生成的有效办法。

(2) ipso 取代^[27, 28] 芳环上连接取代基的位置称为 ipso 位。所谓 ipso 取代是指活泼的亲电子试剂质点, 向芳环上连有取代基的碳原子发生亲电攻击, 而后通过取代、分子内移位、或进一步亲核加成, 便得到几种不同结构的产物。例如, 对二甲苯在乙酰介质中用乙酰硝酸酯为硝化剂的硝化反应, 即是包含 ipso 取代的一个典型例子。



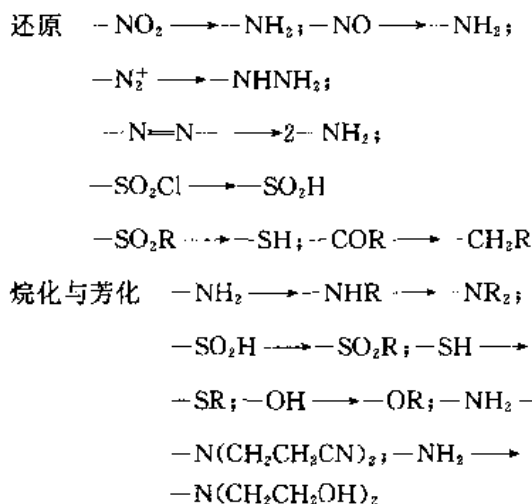
从所得到的四种产物来看, 如式 (3) 所示, 只有 (A) 是硝基取代甲基邻位的氢原子, 其余 (B)、(C)、(D) 三个产物都是先通过 ipso 攻击, 生成中间络合物, 然后进一步转化得到的。由此可见, ipso 取代理论是芳香族取代理论的一个重要补充, 它可用来解释许多原来不能解释的问题。目前, 这一理论正处在发展中。

2.4.2. 已有取代基的转化^[21]

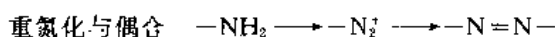
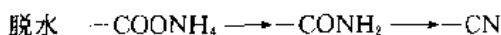
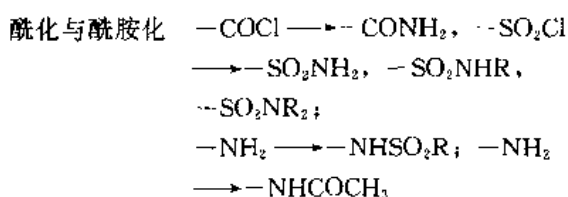
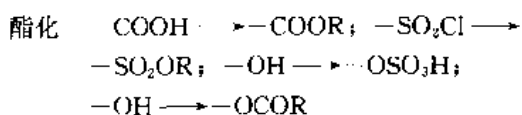
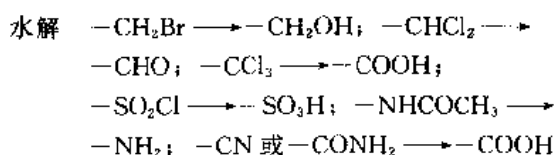
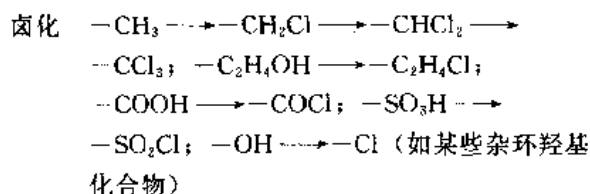
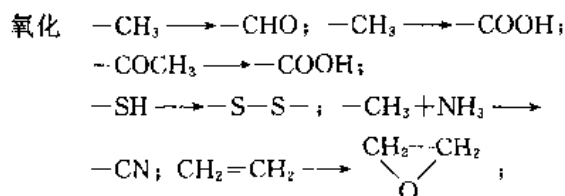
已有取代基的转化, 是制取染料中间体及染料的重要手段之一, 可将其分成以下 7 类: (1) 取代基的化学变化; (2) 取代基的脱落或位移; (3) 用其他亲核试剂置换原有取代基; (4) 特殊反应与重排; (5) 缩合与闭环, 它是得到多环结构与杂环结构化合物的常用方法; (6) 二聚; (7) 氧化。

前三类反应的应用较为普遍, 在本节讨论; 后四类反应较为单一, 将在 3. 重要的单元反应中讨论。

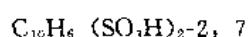
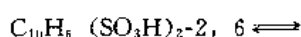
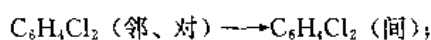
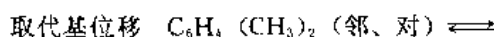
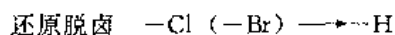
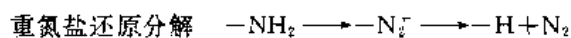
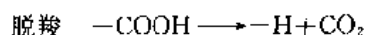
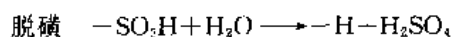
(1) 取代基的化学变化 可归纳成以下 9 种重要类型反应 (R=烷基或芳基)。



(3)

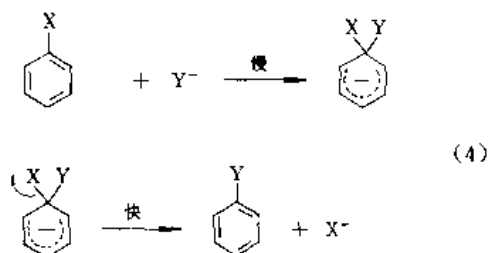


(2) 取代基的脱落或位移 常见的有以下 5 类反应:



(3) 取代基的置换^[21,22] 芳香族亲核取代是通过亲核试剂进攻芳环上电子云密度最低的位置而实现的。这类反应在芳香族有机合成中应用其多,按其反应机理可分为 3 种类型,即 (a) $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理, (b) 苯炔机理, (c) $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理,其中最重要的是第一类反应。

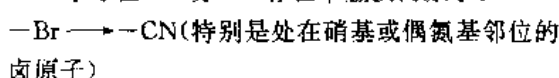
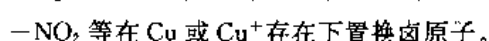
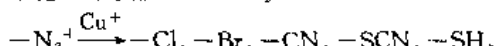
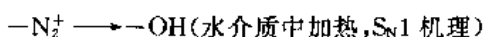
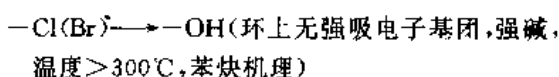
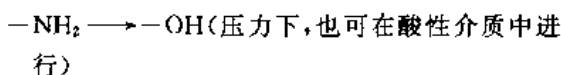
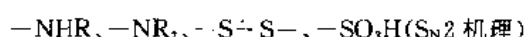
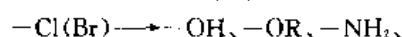
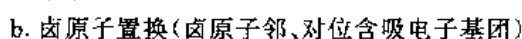
$\text{S}_{\text{N}}2$ 机理如式 (4) 所示:



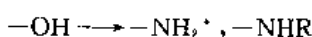
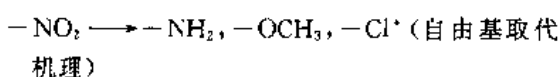
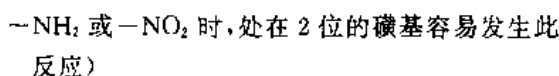
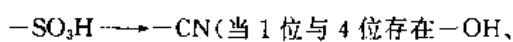
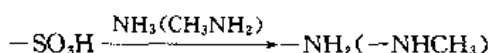
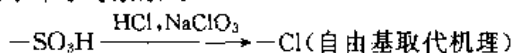
第一步是亲核试剂向芳环上电子云密度低的碳原子发生亲核攻击生成 σ 络合物,它是反应速度的控制阶段,称作迈森海梅尔络合物 (Meisenheimer complex),第二步是脱去 X^- 离子得到反应产物。

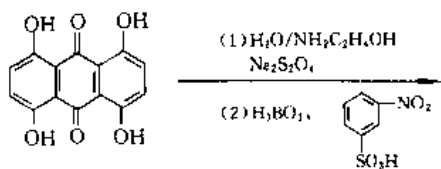
属第二、三类机理的亲核取代反应的实际应用要少得多。前者的反应实例是不含吸电子基团的芳香卤化物,在强碱催化下通过生成苯炔的中间阶段,而后得到芳胺;后者的反应实例是重氮基被亲核基团 (如 F^-) 置换的反应,其中间阶段形成芳阳离子,称作希曼反应 (Schiemann reaction)。

常见的取代基置换反应有以下一些:

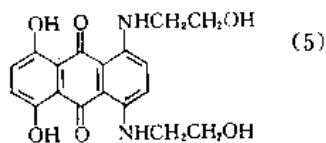


e. 蒽醌系取代基置换反应如式 (5) 所示 (带 * 号表示亦适用于苯系与萘系)。





1,4,5,8-四羟基蒽醌
[81-60-7]



C. I. 分散蓝 7
[3179-90-6]

2.4.3. 相转移催化在芳香族取代反应中的应用

在一些情况下制备染料中间体及染料的方法, 存在收率偏低, 选择性差、原材料消耗多、三废量大等缺点, 在蒽醌系及多环芳烃化合物的合成中, 这种情况尤为显著。

相转移催化 (phase transfer catalysis, PTC), 是本世纪 60 年代末发展起来的新的合成技术, 它的突出优点是: 简化操作、缩短反应时间、提高产品收率与质量、以及使某些原来难以进行的反应, 能在较缓和的条件下顺利完成等 (见相转移催化)。

将相转移催化方法应用于染料中间体及染料的合成, 已日益引起染料工作者的重视, 并已取得许多可喜成果。例如, 由邻硝基氯苯与 25% 氨水在四乙基氯化铵存在下, 在 150°C 反应 10h, 可得到定量收率的邻硝基苯胺; 在季铵盐存在下, 可以用 CN⁻ 离子取代芳环上的溴原子或磺酸基, 合成含氰基分散染料^[29]; 近年来这一技术也被用于偶氮染料的合成^[30,31]等。

相转移催化反应的理论研究及工业应用, 正日益广泛深入, 并不断有新的研究成果发表^[32,33]。

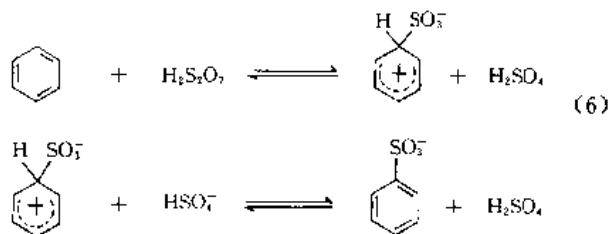
3. 重要的单元反应

3.1. 磺 化

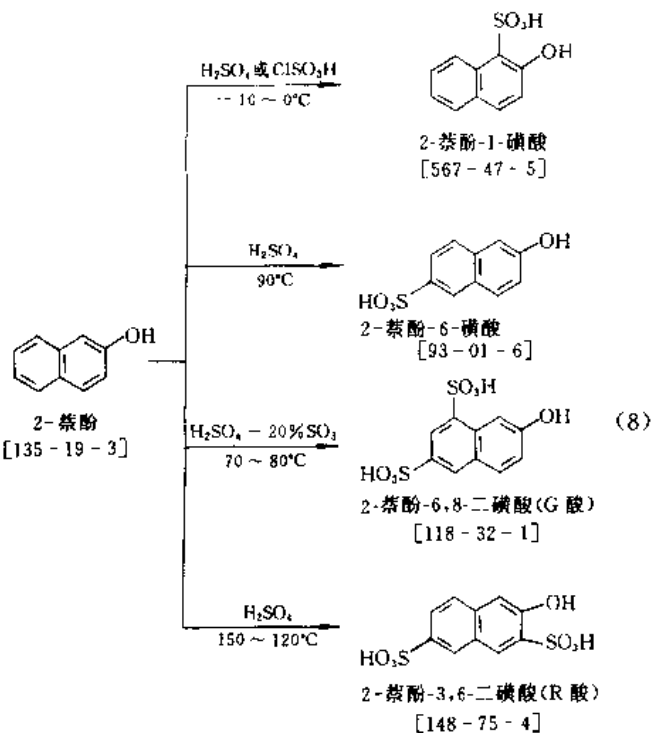
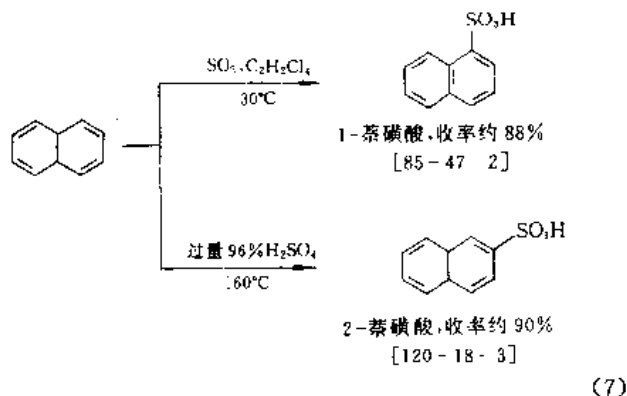
向有机化合物分子中碳原子上引入 SO₃ 基团的反应称为磺化, 向氧原子上引入 SO₃ 基团的反应, 则称为硫酸盐化。磺化单元被广泛用来合成表面活性剂、水溶性染料、食用香料和某些药物, 还可将磺基置换成其他取代基, 如羟基、氨基或氰基。也有时是合成上的需要而暂时引入磺基, 在完成特定反应后再将磺基脱去。向氧原子上引入磺基的反应属于酯化反应, 被用于合成可溶性还原染料, 以及 KN 型活性染料, 通常也都和磺化单元反应一起讨论。

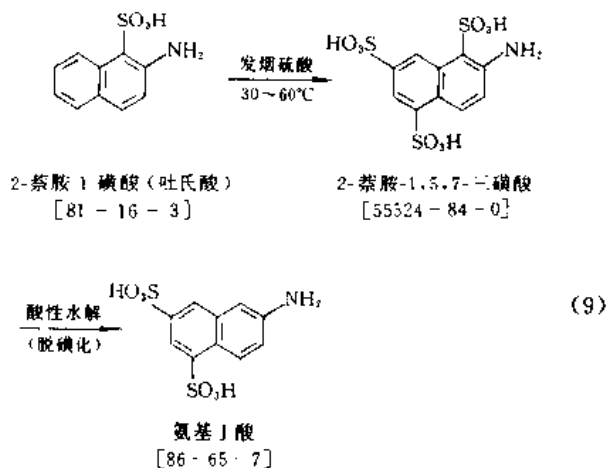
常用的磺化剂有硫酸 (96~100% H₂SO₄)、发烟硫

酸、三氧化硫和氯磺酸。使用较浓的硫酸时, 参加反应的主要活泼质点是 H₂S₂O₇ (即 H₂SO₄ · SO₃) ; 使用较稀的硫酸时, 参加反应的主要活泼质点是 H₃SO₄⁺ (H₃O⁺ · SO₃)。以苯的磺化为例, 反应分成两步进行^[34], 如式 (6) 所示。

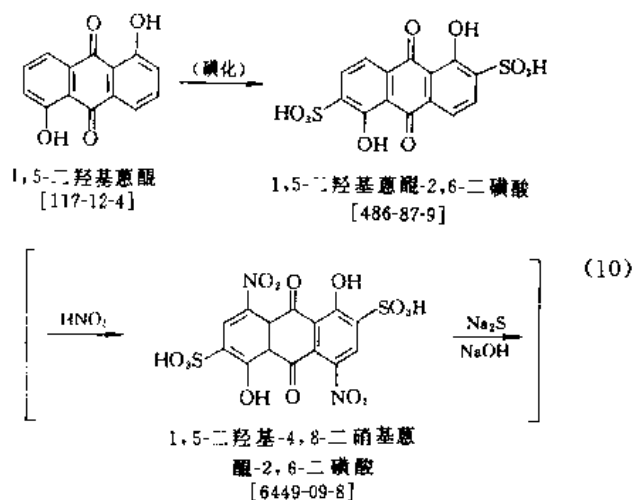


以下列出比较重要的磺化产物及其合成条件, 如式 (7)、式 (8) 和式 (9) 所示。





磺化是可逆反应,在稀酸介质中加热至一定温度,可使芳磺酸分子中的磺基脱落。带有吸电子基团的芳磺酸,其磺基较难脱落;带有供电子基团的芳磺酸,其磺基容易



脱落。碱性还原蒽醌系磺酸化合物,也能使环上的磺基脱落。在染料中间体及染料的合成过程中,磺化与脱磺化都是较常用的方法。如式(10)、式(11)所示。

除了上述直接磺化方法以外,尚有一些其他引入磺基的方法^[35]。

磺化产物中常常含有过剩的酸及副产物(多磺化物、异构体或砒),选择适当的分离方法,对于提高收率和保证产品质量至关重要。根据磺化物的性质,确定采用何种分离方法。常用的方法有以下几种:加水稀释法、直接盐析法、中和盐析法、石灰中和法。

3.2 硝化

芳烃的硝化是制取芳胺的一条重要途径,向染料分子中引入硝基可使颜色加深,利用硝基的强吸电子性质,能在较缓和条件下发生亲核置换反应。

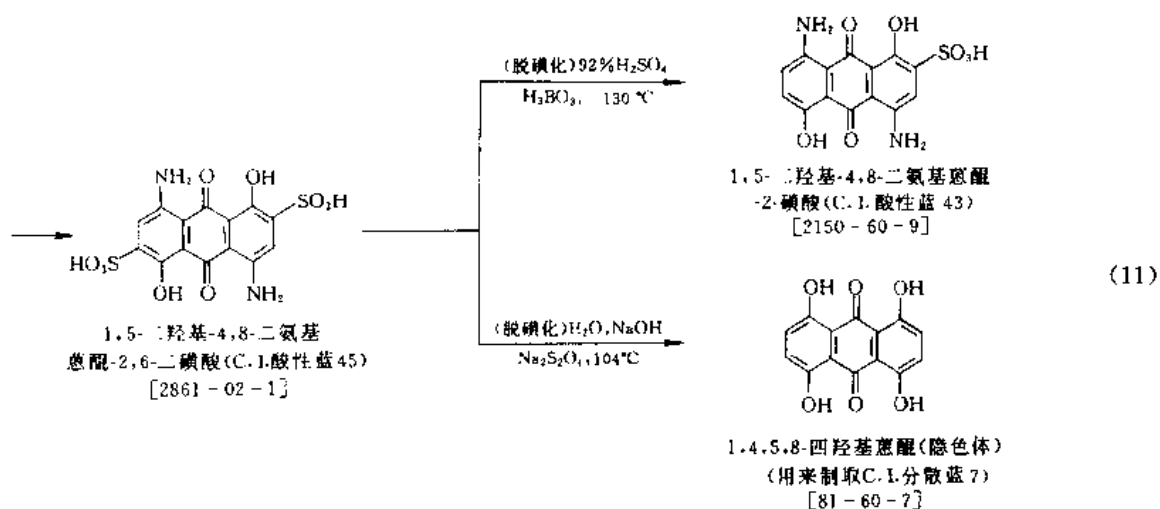
工业硝化方法主要有以下几种:稀硝酸硝化、浓硝酸硝化、浓硫酸介质中均相硝化、非均相混酸硝化和有机溶剂中硝化,其中应用最广泛的是混酸硝化。

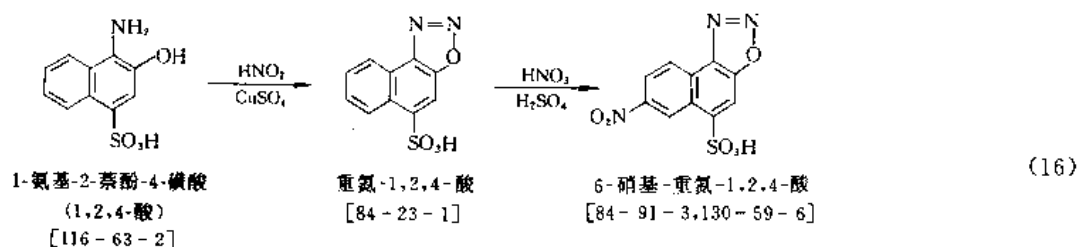
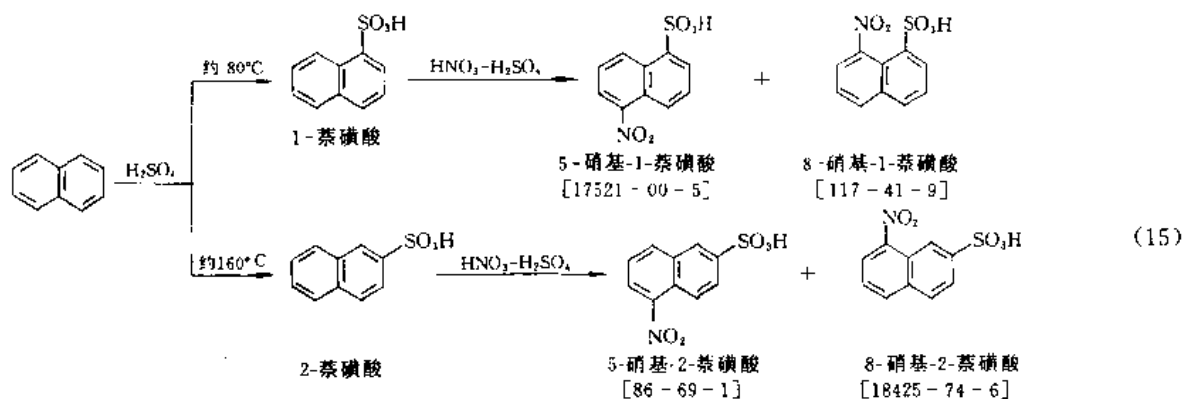
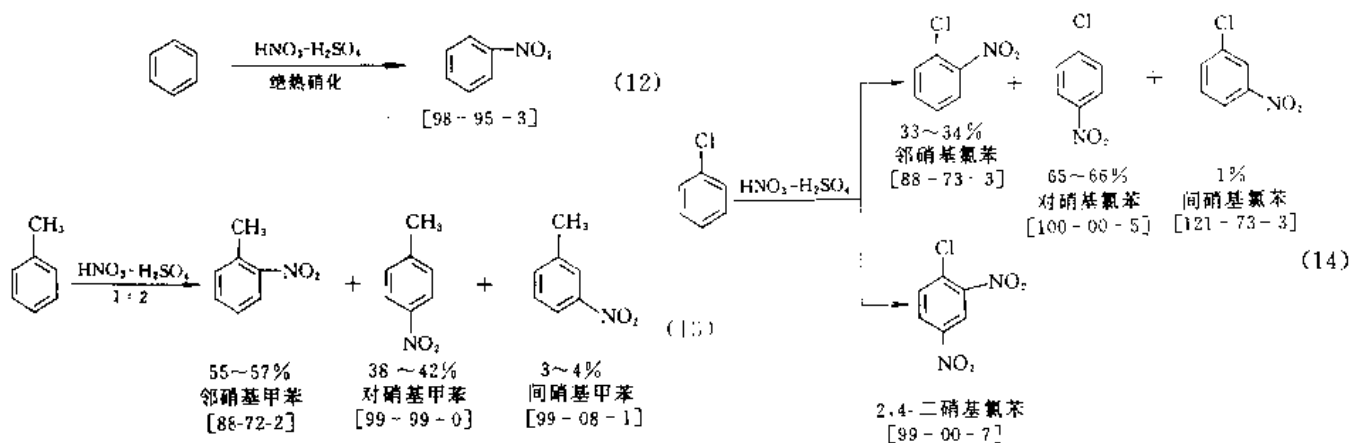
参加硝化反应的活泼质点主要是硝鎓离子(NO_2^+),通过向芳环发生亲电攻击生成 σ 络合物,而后脱去质子得到硝化产物[参见2.4.1.(1)]。

在硝化产物中生产吨位最大的是硝基苯,工业发达国家大多采用绝热硝化工艺生产,与传统的低温硝化法比较,采用绝热硝化法的突出优点是可以节能90%^[36],如式(12)所示。其他重要硝化产物可以举出,如式(13)、式(14)和式(15)所示。

苯系异构体通常采用蒸馏或结晶方法分离;萘系异构体则是在将硝基还原成氨基以后再分离,见式(16)。

6-硝基重氮-1,2,4-酸是制备黑色金属络合偶氮染料的重要中间体。

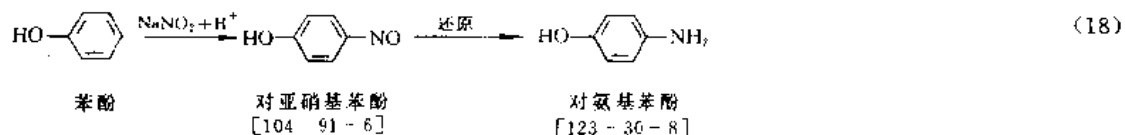
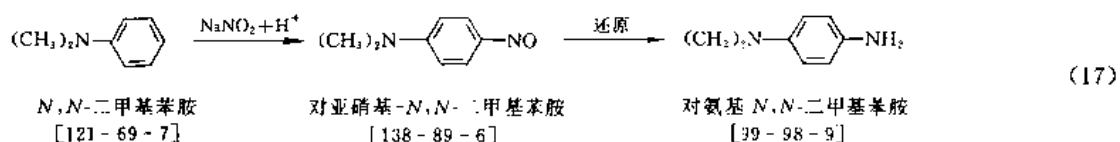


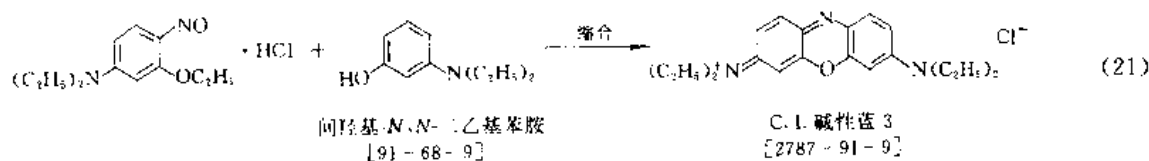
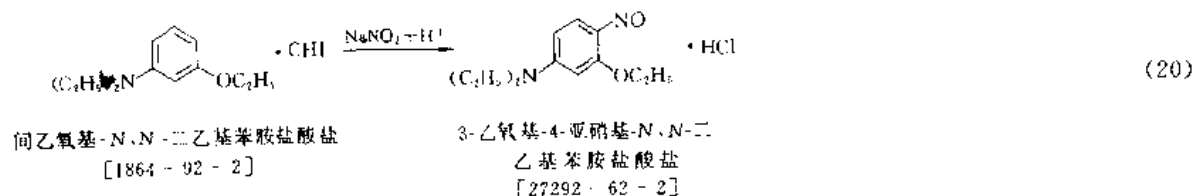
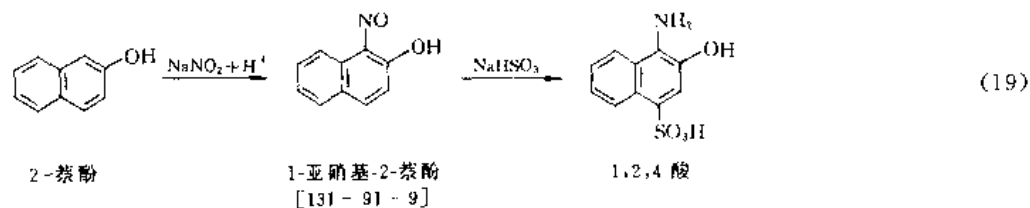


3.3. 亚硝化

由于亚硝酸仅能与活泼的芳香化合物 (如酚类和芳

香叔胺类) 发生反应, 其适用范围较窄, 而且主要生成对位取代产物。亚硝基化合物比较活泼, 容易发生缩合反应和还原成胺。如式 (17) ~ 式 (21) 所示。

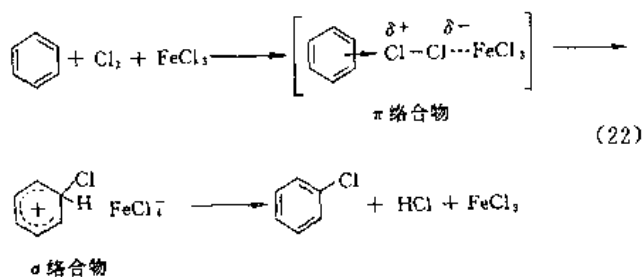




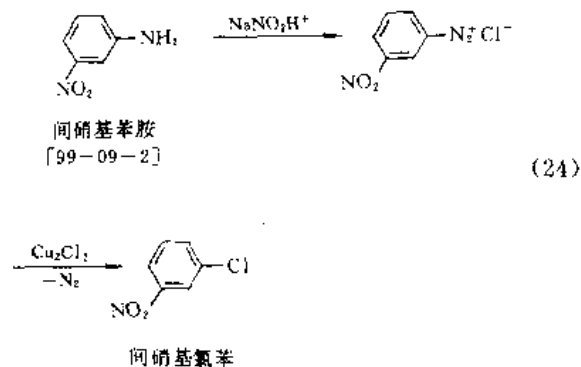
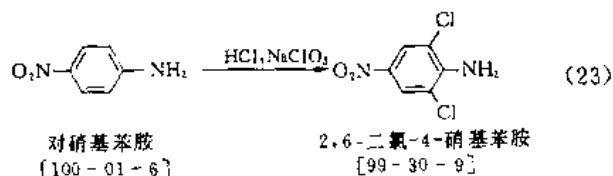
3.4. 卤化

向有机化合物分子中引入卤原子的反应称为卤化。氟、氯、溴、碘虽然同属卤素，其性质存在较大差异，因而其卤化方法有很大区别。在染料工业中最常用的是氯化法和溴化。由于含氟中间体及含氟染料常常具有优异的性能，近年来人们也十分重视氟化物的合成。

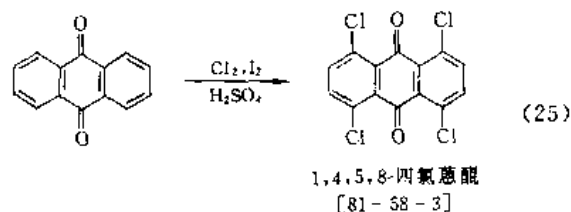
亲电取代是向芳环上引入氯原子和溴原子的主要方法， Cl_2 和 Br_2 是最常用的卤化剂，采用路易斯酸作催化剂。其反应机理如式 (22) 所示。



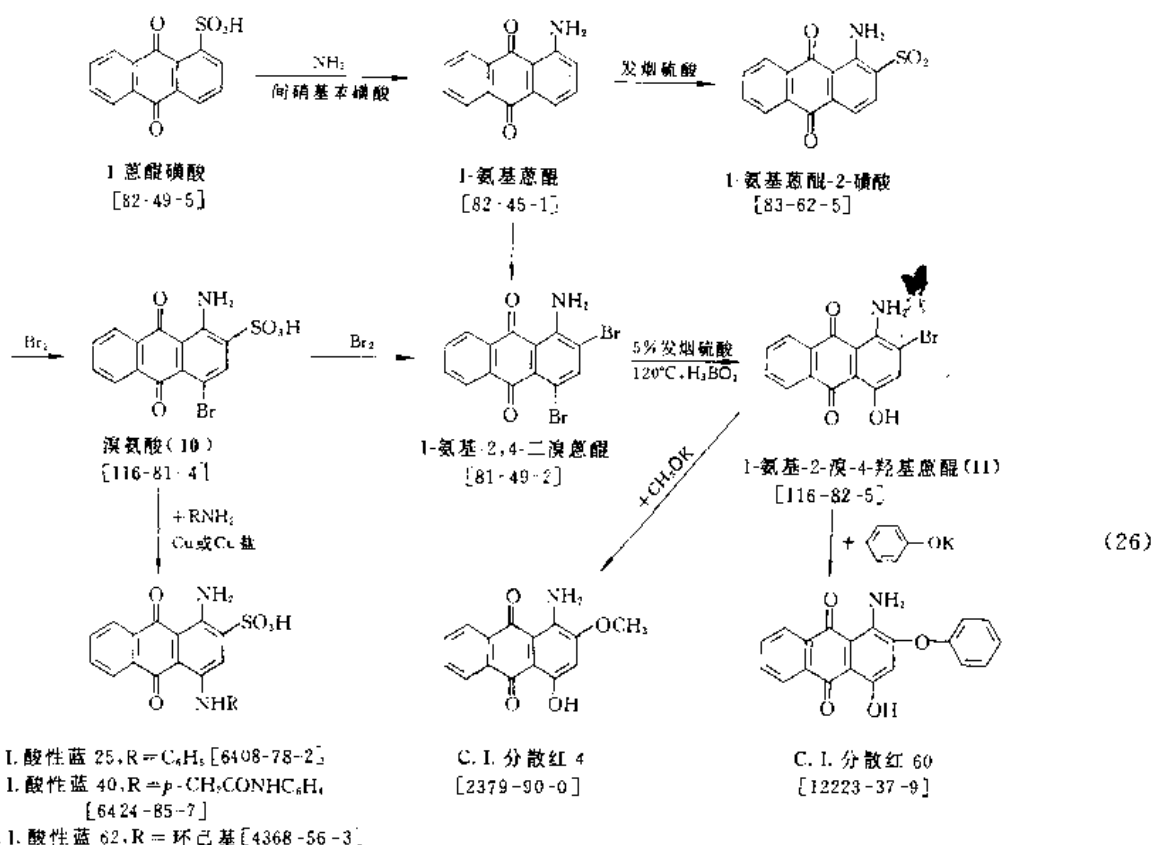
也有时用 HCl 或 HBr 加氧化剂作卤化剂（称作氧化卤化），或先将氨基重氮化，经桑德迈尔反应引入氯原子或溴原子。如式 (23)、式 (24) 所示。



苯系卤化物往往是几种异构体的混合物，一般采用蒸馏或结晶的方法分离。在甲苯核上氯化时，提高对氯甲苯得量的研究，近年来取得许多新进展^[37-40]。蒽醌在浓硫酸介质中以碘为催化剂通氯氯化，主要生成 1,4,5,8-四氯蒽醌^[41]，它是合成还原染料的重要中间体，如式 (25) 所示。

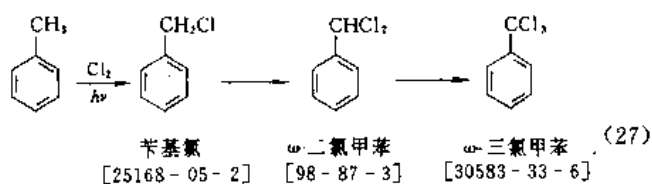


1-氨基-4-溴蒽醌-2-磺酸（简称溴氨酸）^[116-81-4] (10)，是合成蓝色酸性染料和活性染料的重要中间体。

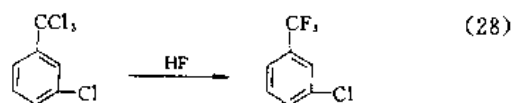


1-氨基-2-溴-4-羟基萘醌 [116-82-5] (11)，用于合成艳红色分散染料。其合成路线见式 (26)。

以甲苯为原料在日光或紫外光照射下通氯，得到侧链氯化产物，属于自由基取代机理，如式 (27) 所示。



间氯- ω -三氯甲苯 [98-15-7] 是合成冰染染料的重要中间体，它是由间氯- ω -二氯甲苯 [2136-81-4] 与无水 HF 反应制得，如式 (28) 所示。



3.5 弗里德尔-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 烷化与酰化

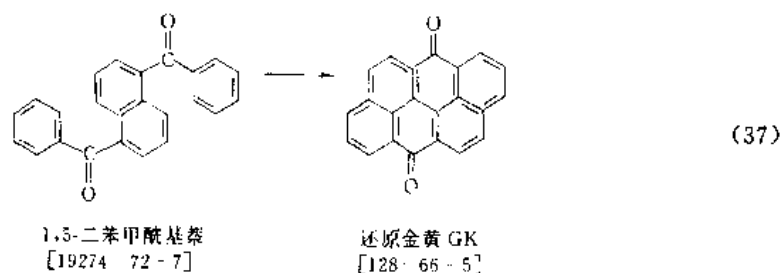
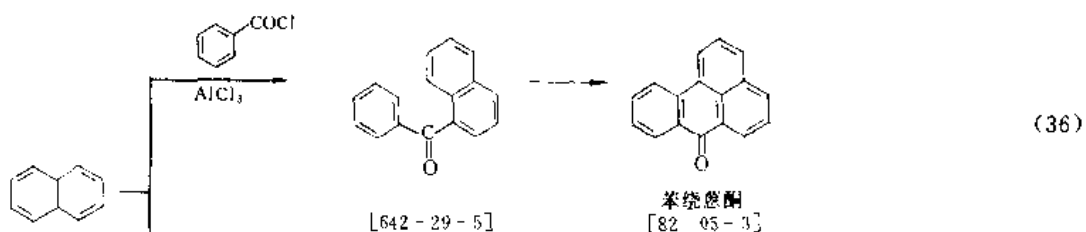
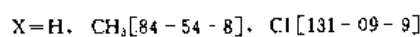
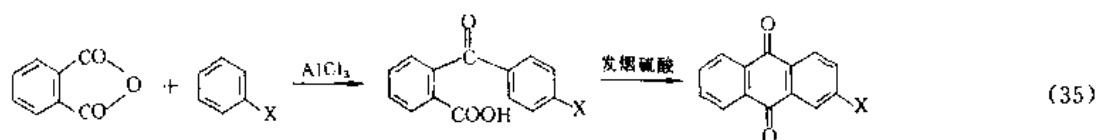
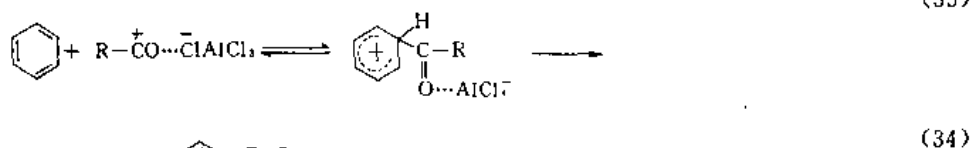
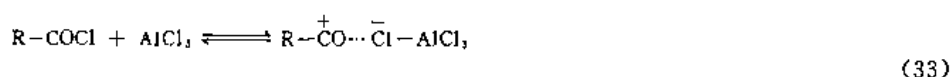
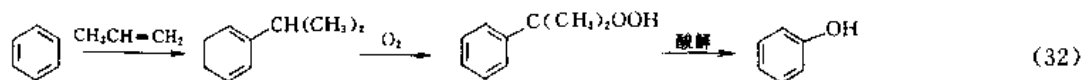
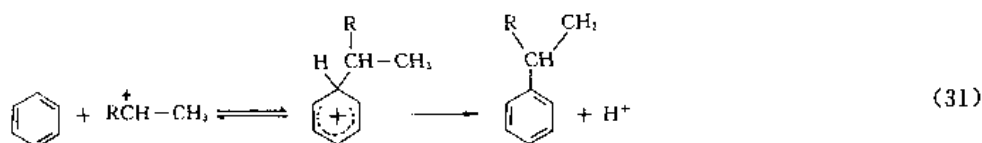
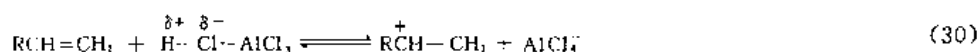
在催化剂作用下向芳环上引入烷基得到侧链芳烃的反应，称为弗里德尔-克拉夫茨烷化，简称弗-克烷化。常用的烷化剂有烯烃、卤烷、醇、醛和酮；常用的催化剂有路易斯酸型和质子酸型两类。此外，尚有一些其他类型，如酸性氧化物、有机铝化合物、硅烷等。其反应机理见式 (29) ~ 式 (31)。

苯与丙烯反应得到异丙苯，进一步氧化、酸解，获得苯酚，见式 (32)。

苯酚是制造苯酚-甲醛树脂和合成纤维的重要中间体。

在催化剂存在下向芳环上引入酰基的反应，称作弗-克酰化，它是制取芳酮的重要方法。最常用的酰化剂是酸酐和酰氯，最常用的催化剂是三氯化铝。其反应机理如式 (33)、式 (34) 所示。

弗-克酰化反应在染料中间体及染料的合成中应用较多，见式 (35) ~ 式 (37)。

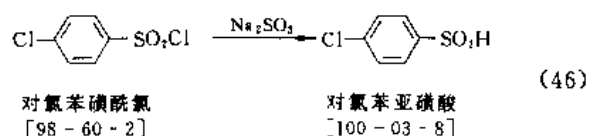
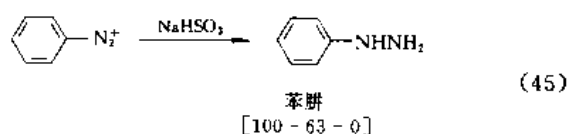
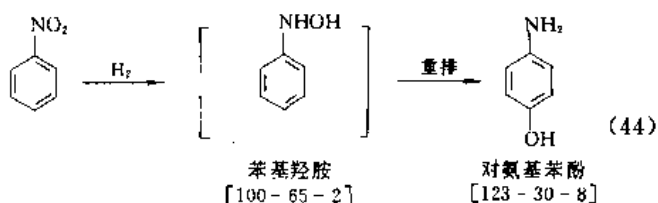
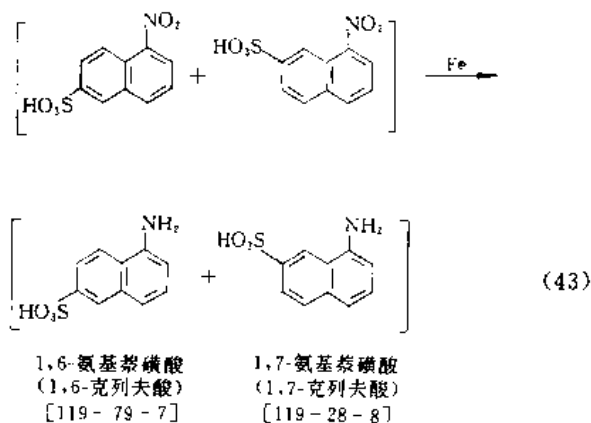
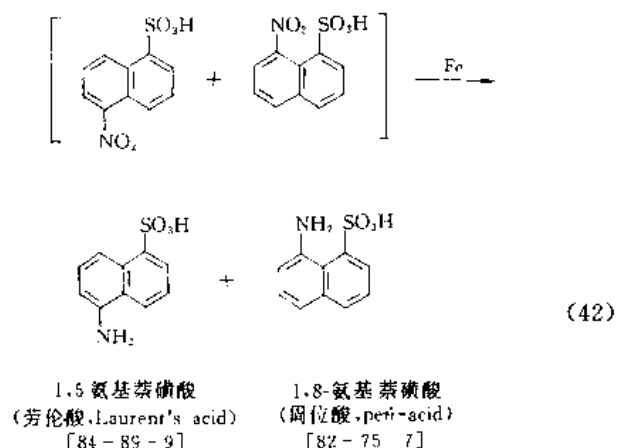
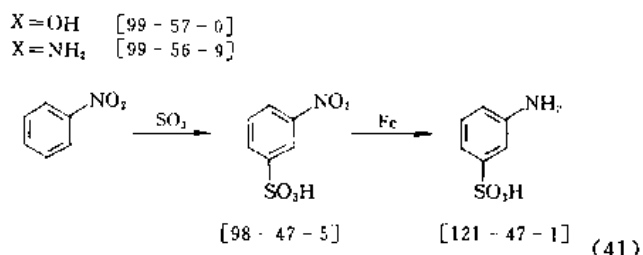
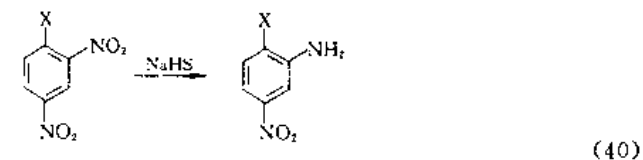
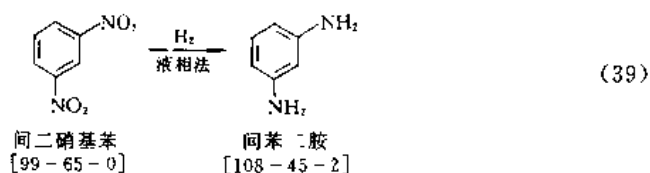
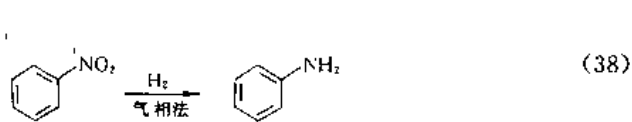


3.6. 还原

染料的合成常常离不开芳胺化合物, 硝基还原是获得芳胺的一条重要途径。硝基还原的方法很多, 其中最重要的有: 在电解质存在下用金属还原; 硫化碱还原和催化加氢还原。催化加氢还原又可分为气相加氢和液相加氢, 前者适用于可气化硝基物加氢, 目前国内外均采用此法

由硝基苯制苯胺, 见式 (38); 后者适用于多种硝基化合物加氢, 见式 (39) ~ 式 (42)。

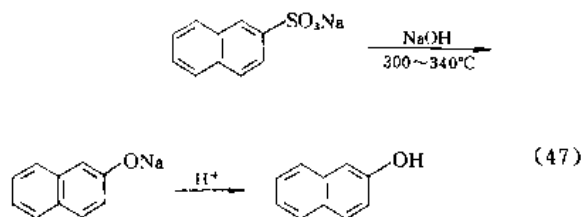
加氢还原法的成本低、三废少, 其工业应用日益广泛。前面二种方法有其自身特点, 目前在生产上仍有较多应用, 但由于存在三废量大或成本偏高等缺点, 有的产品已逐步为加氢法取代。此外, 电解还原法正以其自身的长处, 逐渐引起科研及生产部门的重视^[42]。



3.7. 碱 熔

芳磺酸盐与苛性碱在高温下反应将磺基置换成羟基的反应,称为碱熔。碱熔反应是制取酚类的一条重要途径。苯磺酸钠碱熔,曾经是生产苯酚的重要方法,后由于生产成本及环境保护等因素制约,其重要性已显著下降。2-萘磺酸钠碱熔,然后酸化,得到2-萘酚,如式(47)所示。

本法的主要缺点是消耗酸、碱多,三废量大,20世纪70年代美国曾改为用异丙萘路线生产2-萘酚,投产



将上述氨基萘磺酸的混合物中和成镁盐,控制不同pH值使二者分离,它们都是合成偶氮染料的常用中间体。德国专利报道了用铁屑法连续还原制芳伦酸^[45]。

1,6-与1,7-克列夫酸(Cleve acid)一般不需分离,直接作为偶合组分使用,如式(43)所示。

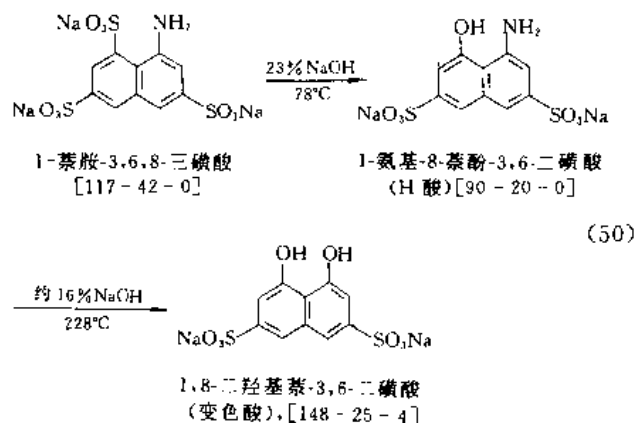
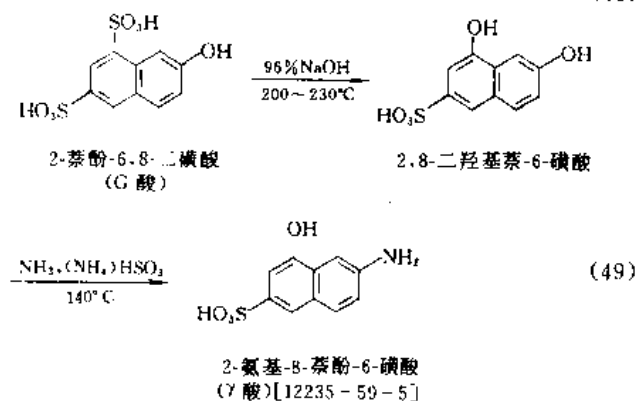
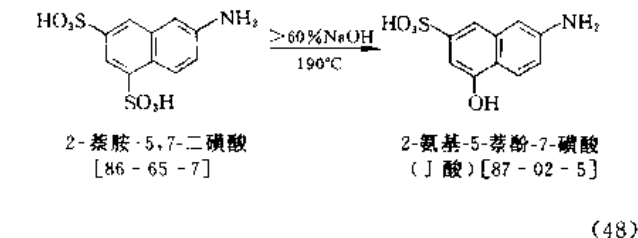
硝基苯在硫酸介质中加氢还原,可同时发生重排反应,得到对氨基苯酚^[46],如式(44)所示。

用亚硫酸氢钠还原芳香重氮盐时得到芳肼,如式(45)所示。芳肼与双乙酰胺或乙酰乙酸乙酯反应制成的吡唑酮衍生物,是合成黄色染料的重要中间体。

用亚硫酸盐还原芳磺酰氯,得到芳亚磺酸,见式(46)。

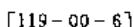
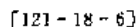
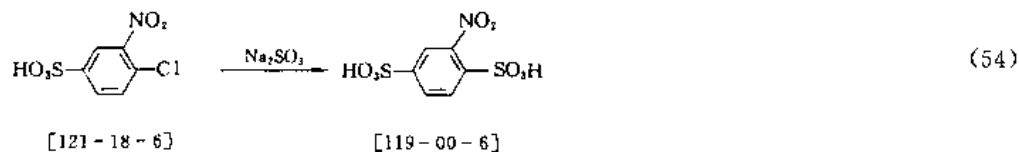
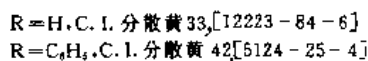
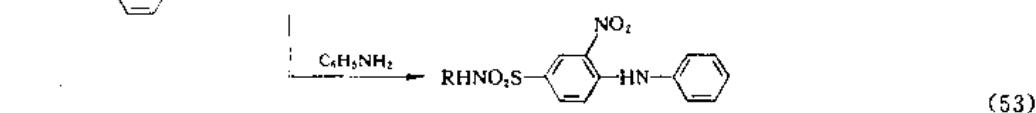
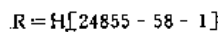
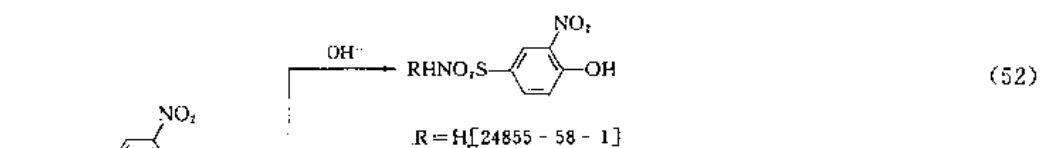
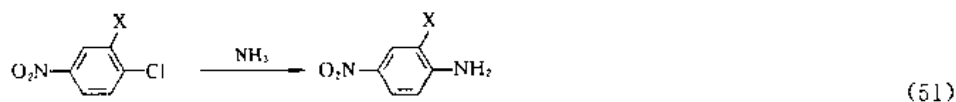
发现成本偏高而不得不放弃。因此,世界各国目前仍沿用磺化-碱熔路线生产 2-萘酚,并对生产工艺作了许多改进^[47,48]。氨基萘酚磺酸是制造偶氮染料的重要中间体。如式(48)~式(50)所示。

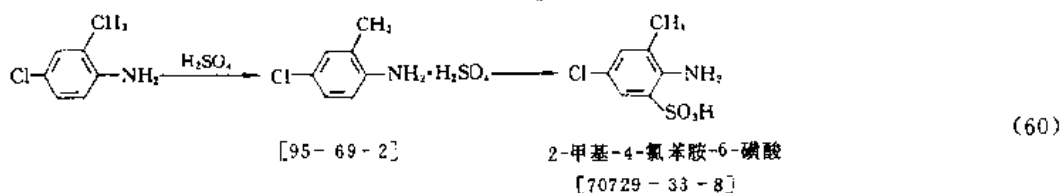
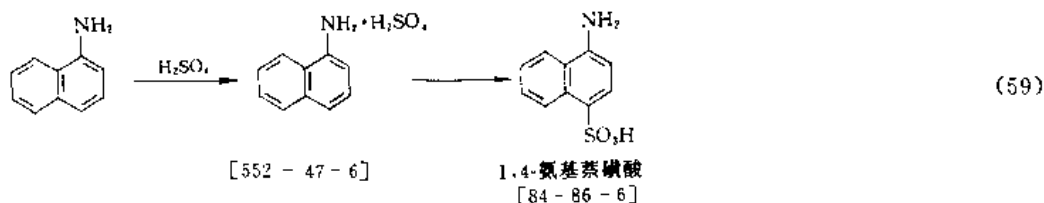
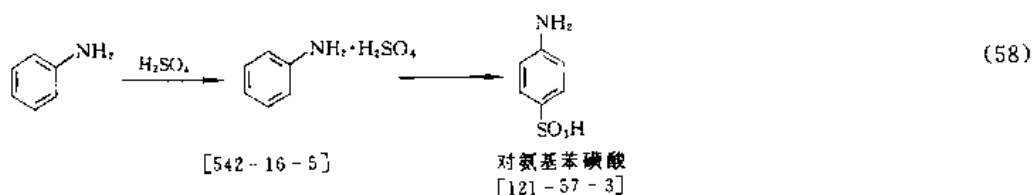
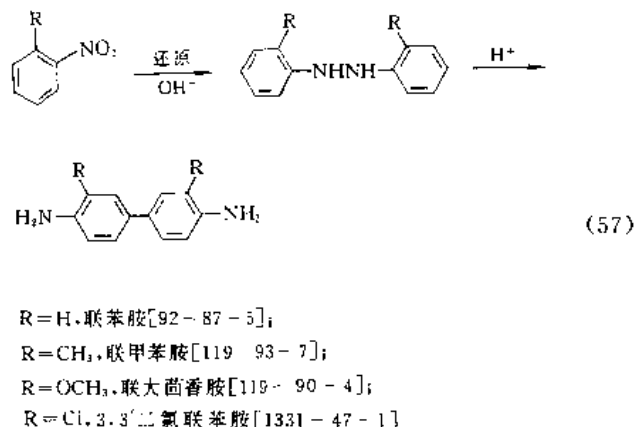
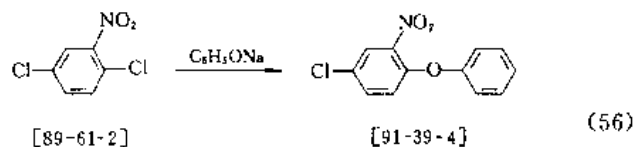
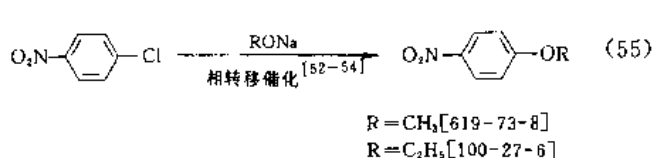
近年来,陆续发表了一些改进碱熔工艺的专利^[49~51]。



3.8. 卤原子置换

当芳香卤化物的邻位或对位存在强吸电子取代基时,此卤原子十分活泼,容易被亲核质点置换,如 HO^- 、 CH_3O^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 、 NH_3 、 RNH_2 、 RNHR' 等,可用符号 Y 或 Y $^-$ 表示。这类反应在染料中间体及染料的合成中有广泛的应用,如式(51)~式(56)所示,其反应机理参见 2.4.2. (3)。





3.9. 重排

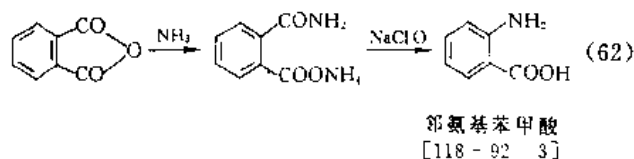
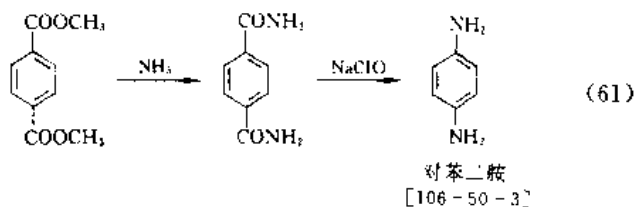
硝基苯及其邻位取代衍生物在碱性介质中用 Zn、Fe 或甲醛为还原剂还原 (或是采用加氢还原或电解还原), 得到氢化偶氮化合物^[55,56], 后者在酸催化下发生分子内重排 (联苯胺重排), 即得到联苯胺衍生物, 如式 (57) 所示。它们是合成直接染料和有机颜料的重要中间体。

鉴于联苯胺及含联苯胺结构的偶氮染料具有强致癌性, 国内外均已停止生产及销售。联甲苯胺和联大茴香胺亦因毒性较大, 不少国家已不再生产。3,3'-二氯联苯胺的毒性相对较小, 由其所制成的颜料, 性能好, 目前仍在生产。

芳伯胺与硫酸混合得到芳胺硫酸盐, 在高温下脱水并重排, 生成芳胺磺酸, 磺基一般进入氨基对位, 当对位存在取代基时, 则进入邻位, 见式 (58) ~ 式 (60)。

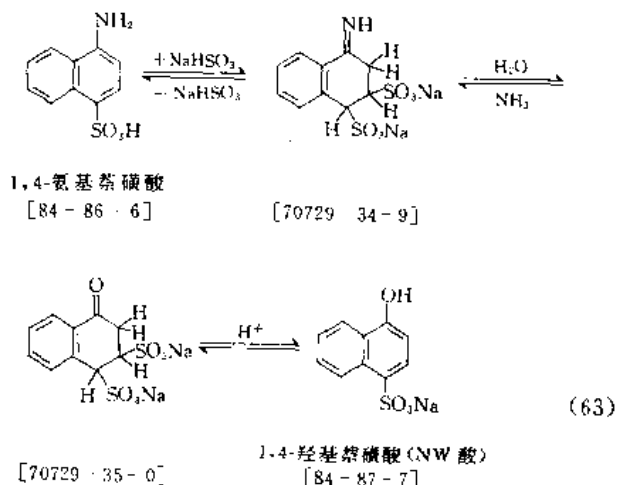
芳胺的磺化早期均采用烘焙法, 由于操作笨重, 容易中毒, 近年大多已改为溶剂法^[57]。

霍夫曼重排 (Hofmann rearrangement) 是由芳羧酸合成芳胺的重要方法^[58-62], 如式 (61)、式 (62) 所示。

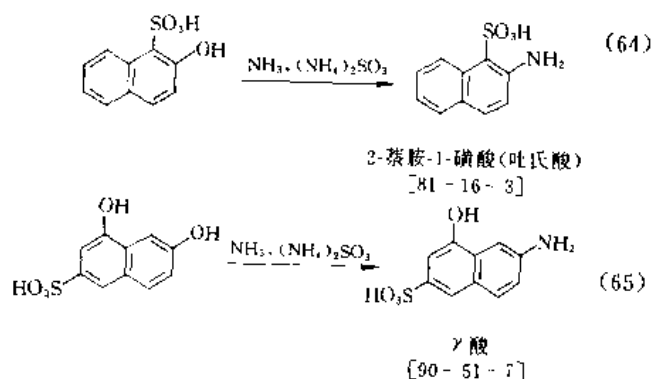


3.10. 羟基与氨基互相转换

为了合成上的需要,有时需将氨基置换成羟基,或是将羟基置换成氨基。在亚硫酸盐存在下芳环上羟基与氨基相互转换的反应,称作布赫勒反应(Bucherer reaction),在萘系中间体的合成中此反应有较多实际应用。亚硫酸盐的作用在于与芳环发生加成反应,生成活泼的中间产物。以1,4-羟基萘磺酸的合成为例,其反应机理如式(63)所示^[63]。



吐氏酸与γ酸的合成是布赫勒反应工业应用的重要实例,见式(64)、式(65)。

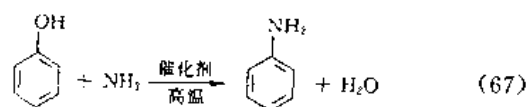
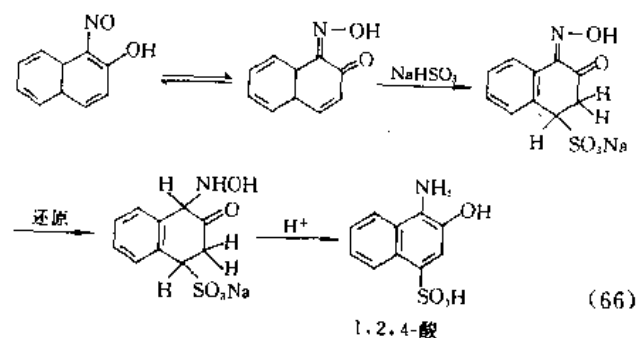


吐氏酸除了可作为偶合组分以外,其主要用途是继续磺化、碱熔,得到丁酸(参见3.1.; 3.7.)。

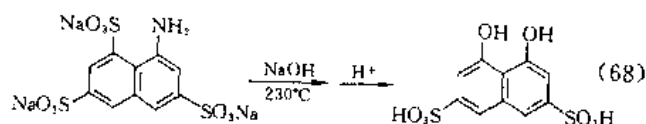
1-亚硝基-2-萘酚在用亚硫酸盐还原时,同时在环上引入磺基,得到1-氨基-2-萘酚-4-磺酸,其反应机理与布赫勒反应有些相似,见式(66),1-氨基-2-萘酚-4-磺酸是合成含金属偶氮染料的重要中间体。

除了布赫勒反应以外,羟基与氨基的互相置换,还可通过其他反应实现。例如,使苯酚与氨的蒸气混合,在高温下通过硅酸铝或其他催化剂,生成苯胺与水,它是目前世界上生产苯胺的另一条重要路线,称作赫尔康法(Hall-

con process)^[84-65],见式(67)。

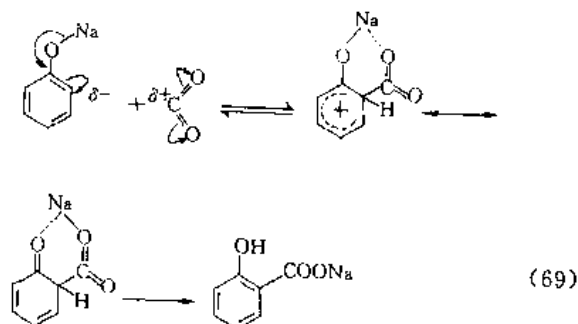


8-氨基萘-1,3,6-三磺酸在浓苛性钠溶液中在230℃碱熔,得到1,8-二羟基-3,6-二磺酸,如式(68)所示。



3.11. 羧化

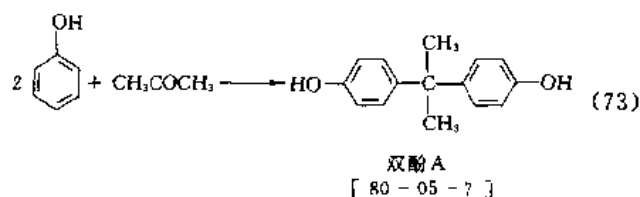
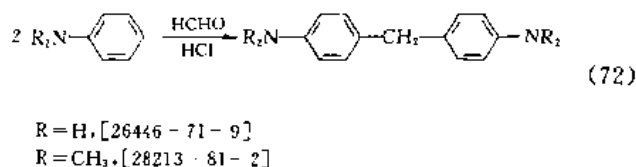
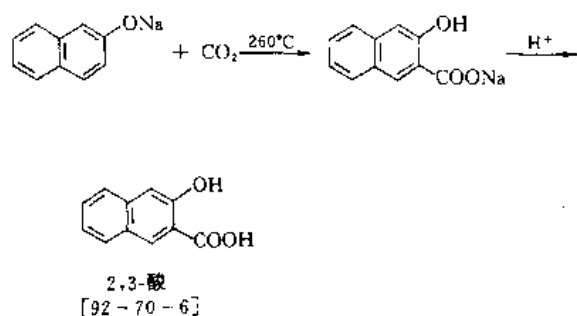
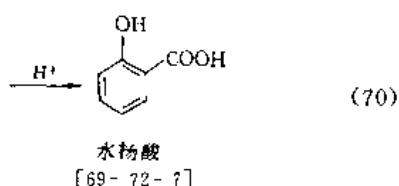
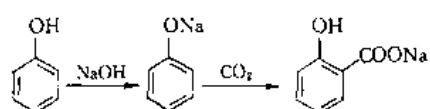
二氧化碳是很弱的亲电试剂,与一般芳烃不能发生反应。酚盐具有高反应活性,能与二氧化碳反应生成羟基芳香羧酸,称为科尔贝-施米特(Kolbe-Schmitt)反应。以水杨酸的合成为例,其反应机理如式(69)所示。



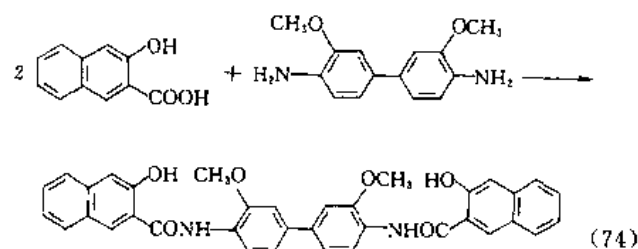
由苯酚制水杨酸的化学过程如式(70)所示:

2-羟基萘-3-甲酸(简称2,3-酸)过去均采用向研磨成粉末状干燥的2-萘酚钠盐中通二氧化碳的气固相反应,以完成羧化,不仅动力消耗大,而且生产周期长,近年来已逐步转向在溶剂存在下羧化^[66-68],见式(71)。

2,3-酸与多种芳胺缩合可制得一系列芳酰胺化合物,商品名萘酚AS(Naphthol AS)系列产品,广泛用于制取冰染染料和偶氮类颜料。



双官能团化合物,特别是双胺,常被作为桥基将两个芳酸或芳酰氯分子连接起来,见式(74)。



C. I. 冰染偶合组分 3
[91-92-9]

3.12. 缩合、二聚与闭环

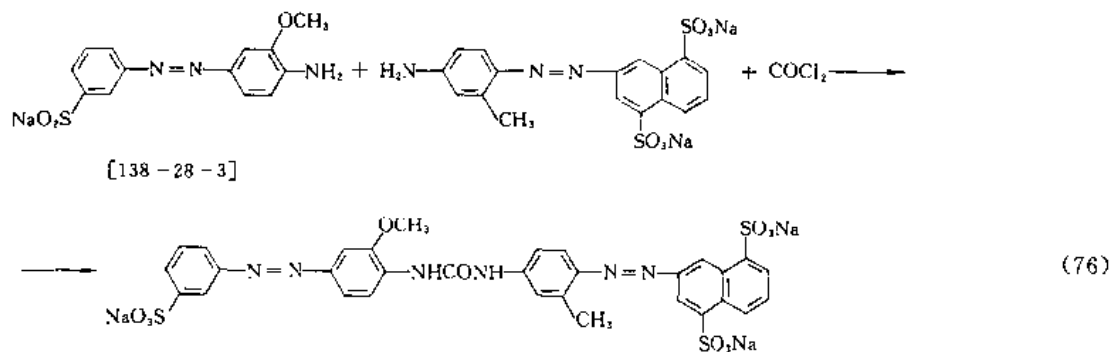
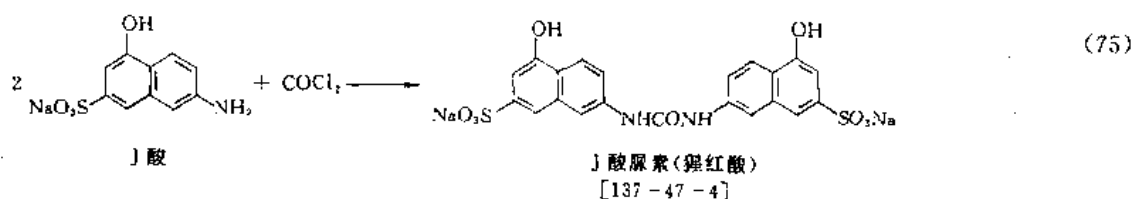
将两个或两个以上的芳香分子直接相连,或通过桥基相连成较大分子的反应,统称缩合反应。这类反应在染料中间体及染料的合成过程中应用颇多。

苯胺或其 *N*-烷基物与甲醛在酸性条件下缩合,得到二(氨基苯基)甲烷或其 *N*-取代衍生物,见式(72)。

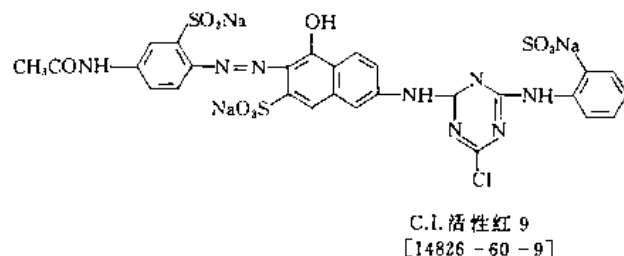
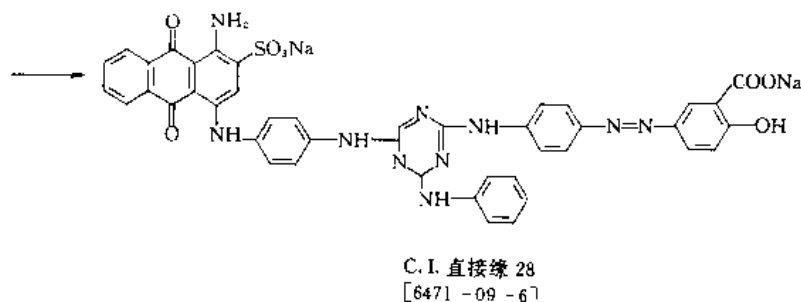
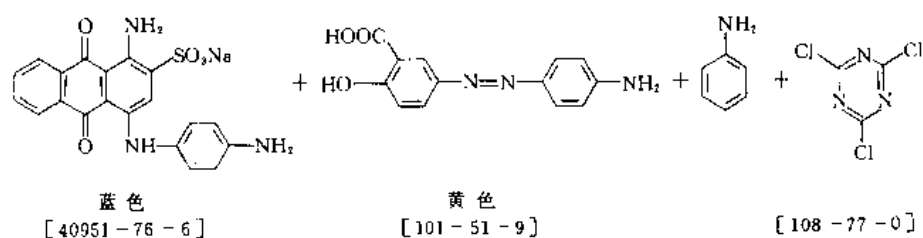
苯酚与丙酮缩合得到 4,4'-二羟基二苯基丙烷(双酚 A),如式(74)所示,它是合成工程塑料的重要单体。

活泼的二氯化物(如光气)或三氯化物(如三聚氯氰)也常被作为桥基将几个芳胺分子连接起来,以制得某些精细化学品,见式(75)、式(76)和式(77)。

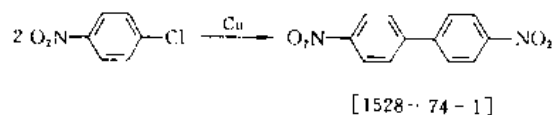
芳香卤化物与铜粉共热,可得到二芳基化合物(Ullmann 反应);重氮化合物在铜粉或亚铜盐存在下分解,亦可制得二芳基化合物,见式(78)~式(82)。



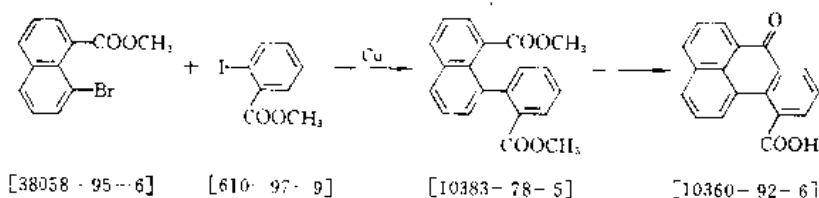
C. I. 直接黄 84
[12222-65-0]



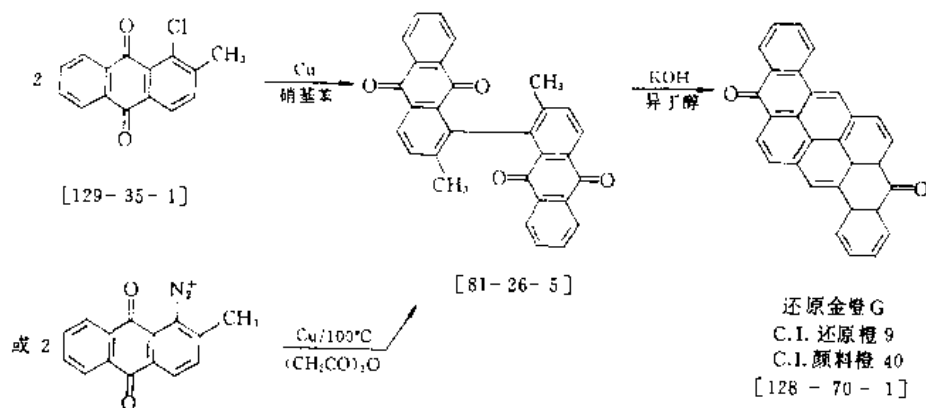
(77)



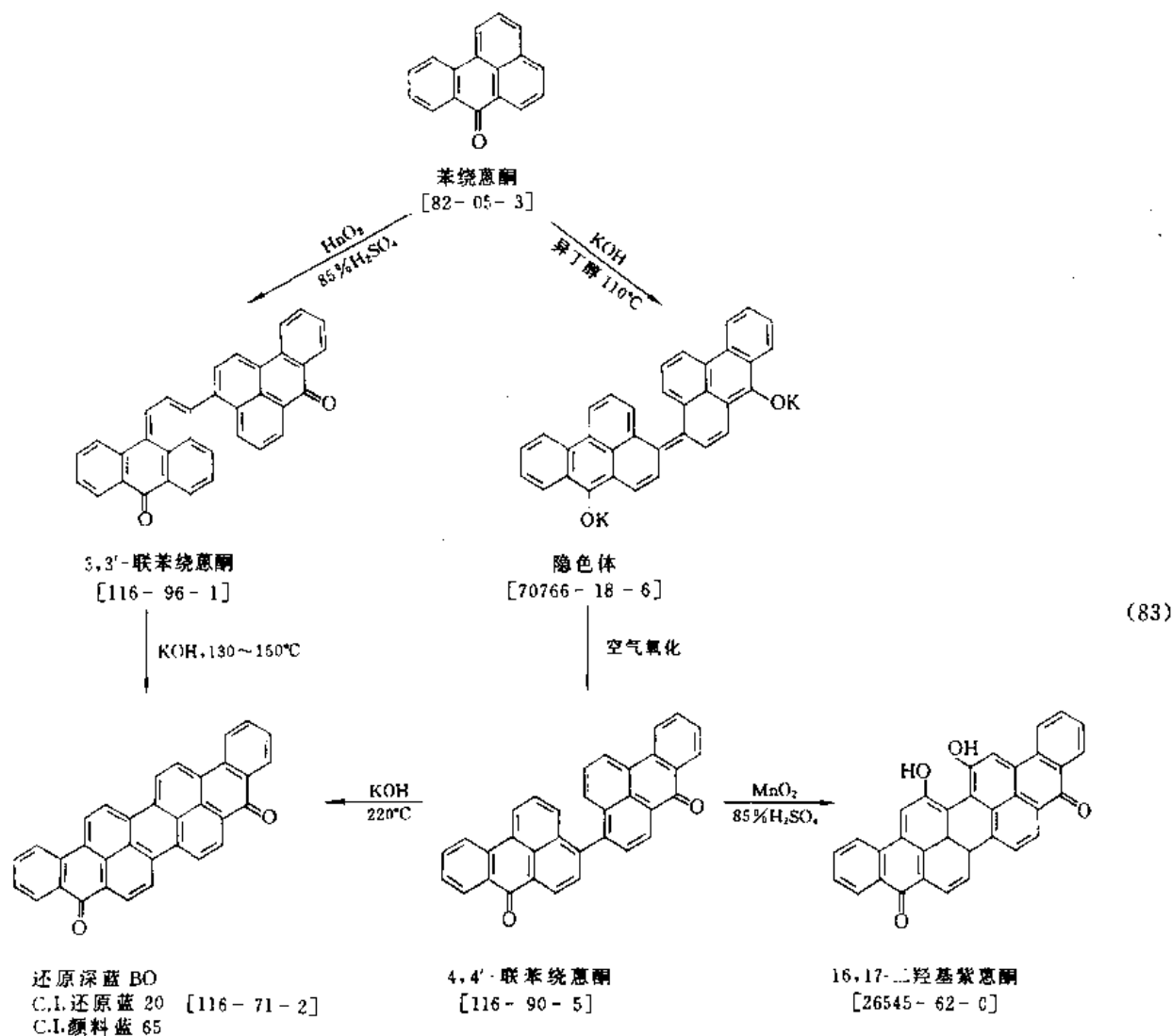
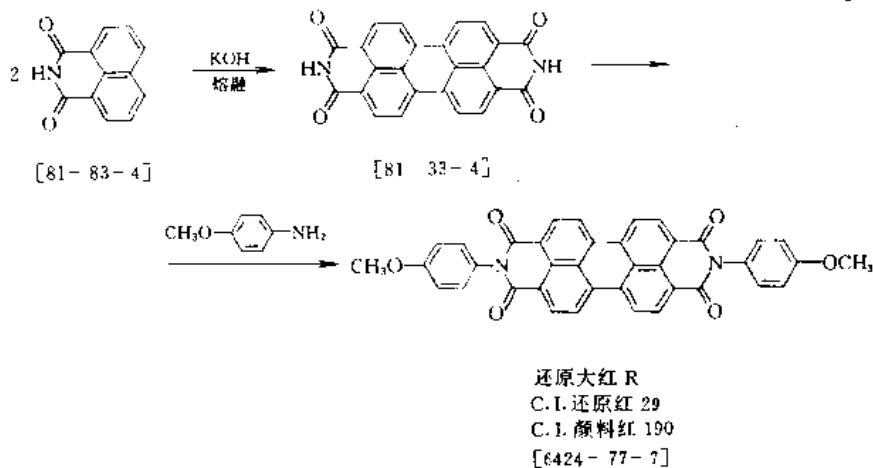
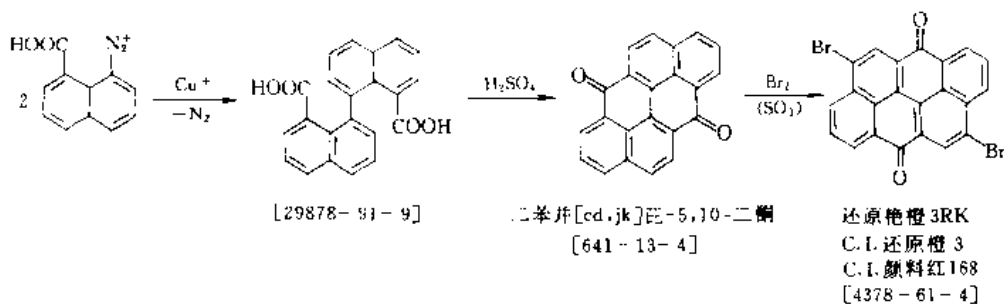
(78)



(79)



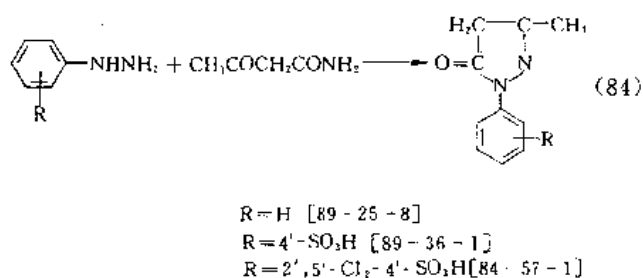
(80)



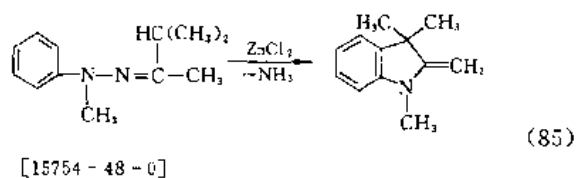
某些芳香化合物与氧化剂共热,可发生二聚及闭环(氧化偶联),也可以通过碱熔来完成此类反应。在三氯化铝存在下加热联芳基化合物或苯甲酰基化合物,亦可实现闭环(参见 3.5.)。稠环化合物中的羰基,通常来自苯甲酰基衍生物(酰氯或羧酸),或是由芳烃的氧化制得,见式(83)。

在合成染料时常常需制取含 N、S、O 原子的杂环中间体,其合成方法是多种多样的,仅举出以下几个品种作为实例。

1-芳基-3-甲基-(或-3-羧基-)吡唑酮-5 是合成黄色或红色偶氮染料的常用偶合组分,由芳肼与乙酰乙酰胺(或乙酰乙酸乙酯)反应制得,如式(84)所示。



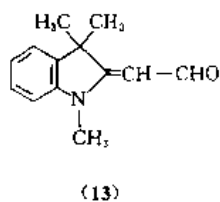
醛或酮与芳肼反应得到芳腙,在氯化锌作用下脱氨,生成吡啶类化合物,如式(85)所示。



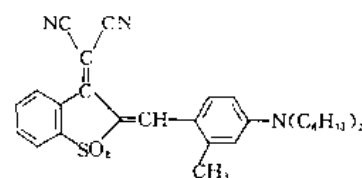
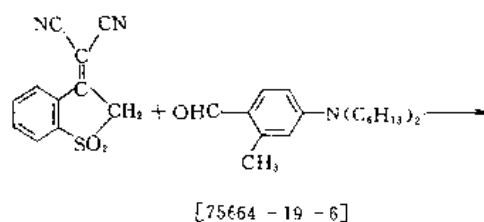
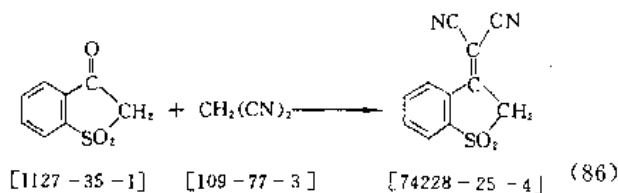
费歇尔碱(Fischer base) [118-12-7] (12) 与费歇尔醛 [84-83-3] (13) 是合成碱性染料的重要杂环中间体。

3-羧基-2,2-二氢苯并噻吩-1,1-二酮与丙二腈反应,再与 2-甲基-4-(N,N-二乙氨基)苯甲醛缩合,得到颜色十分鲜艳的杂多环缩合型蓝色分散染料^[69],如式(86)和式(87)所示。

三苯二噻嗪型活性染料以其优异的染色性能,近年来取得许多新进展^[70],如以下列通式为典型的蓝色活性染料(14)。



其合成过程如下:2-氯-5-硝基苯磺酸与二氨基化合物反应引入桥基,然后还原,再与四氯苯醌缩合,氧化闭环制成酸性染料母体,最后引入活性基团,如式(88)所示。

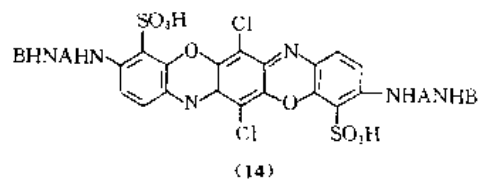


分散艳蓝 S-R

(Foron Brilliant Blue S-R)

[88731-50-4]

(87)



A-脂肪族碳链或芳烃;B-活性基团

3.13. 氧化

大量有重要价值的有机产品(醇、醛、酮、羧酸、酸酐、α-氧化物、及脂等),均可由氧化法制得,在合成染料中间体与染料的过程中,也常常需要氧化单元。

按照氧化剂和氧化工艺的特征,可以将氧化反应大体分为空气催化氧化、化学试剂氧化和电解氧化三种类型。

空气是最廉价的氧化剂,许多大吨位氧化产物大多采用空气氧化,又可进一步分为气相氧化和液相氧化两种工艺。由萘或邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸酐、蒽氧化制蒽醌,为气相催化氧化工艺,见式(89)~式(90);由异丙苯氧化法制苯酚、甲苯氧化制苯甲酸,则是液相催化氧化工艺,见式(92)、式(93)。

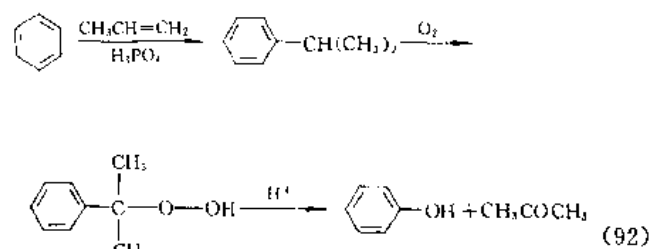
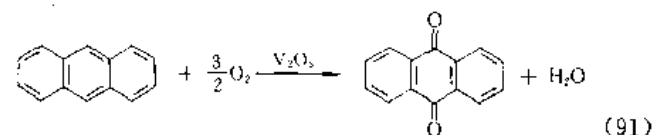
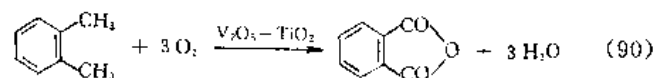
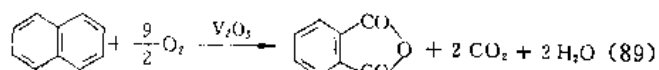
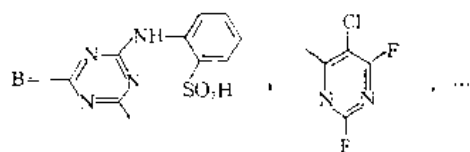
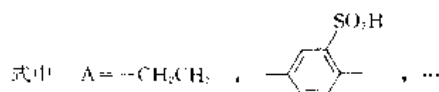
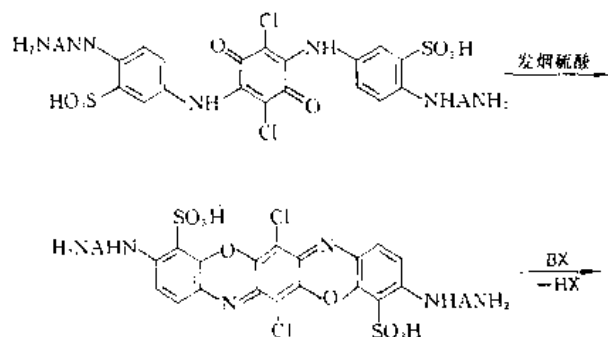
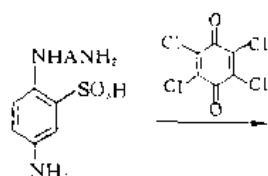
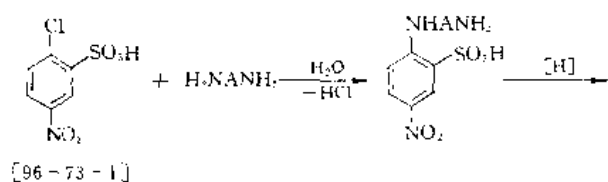
化学试剂氧化法虽然成本较高,但具有选择性好、过程简单、方便灵活等优点,许多小吨位精细化工产品,仍常常选用这种氧化方法。常用的无机氧化剂有:高价金

属氧化物、高价金属盐、硝酸、硫酸、次氯酸钠、过氧化氢等；常用的有机氧化剂有硝基化合物、过氧酸等。

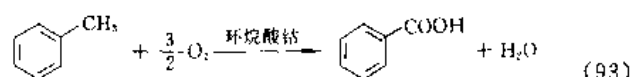
芳环侧链的甲基用二氧化锰或三价硫酸锰氧化，得到芳醛，收率在80%以上^[71]，如式(94)所示；用高锰酸钾或重铬酸钠氧化，则得到芳羧酸，如式(95)所示。

次氯酸钠的碱性水溶液是较廉价的氧化剂，被用于棉纱的漂白，也常用来进行有机合成，如将对硝基甲苯邻磺酸氧化成4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸，如式(95)所示，它是合成荧光增白剂的重要中间体。

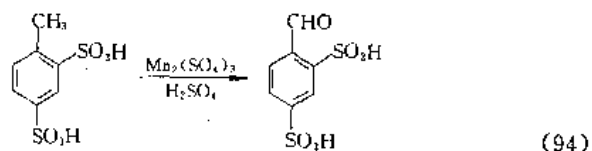
近年来，对次氯酸钠与四氯化钨及相转移催化技术结合起来的氧化反应研究比较活跃，如可采用此方法将邻硝基甲苯氧化成邻硝基苯甲酸，收率94.5~95.0%^[72-73]，见式(97)。



[80-43-5]

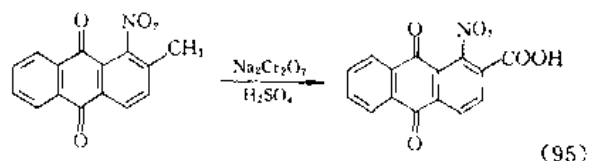


[65-85-0]



甲苯-2,4-二磺酸
[121-04-0]

2,4-二磺基苯甲醛
[33513-44-9]

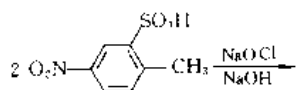


1-硝基-2-甲基蒽醌
[129-15-7]

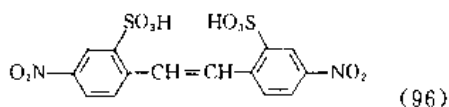
1-硝基蒽醌-2-羧酸
[128-67-6]

邻苯二酚、对苯二酚、和间苯二酚是合成香料、抗氧化剂、橡胶粘合剂、和染料的中间体，近年来开发成功用过氧化物氧化苯酚，联产邻苯二酚和对苯二酚的新路线^[74]，如式(98)所示。

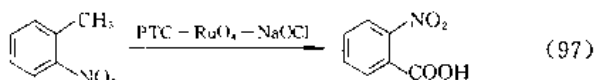
电解氧化是在电流作用下使有机化合物发生氧化，又可进一步分为直接电解氧化与间接电解氧化两种情



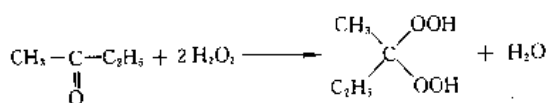
[121-03-9]



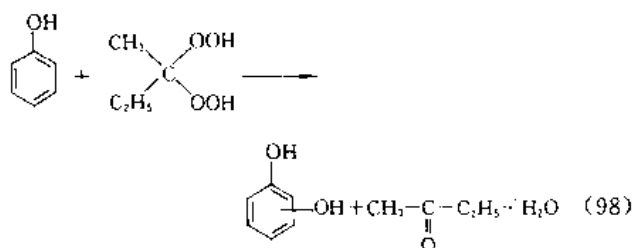
[128-42-7]



[552-16-9]



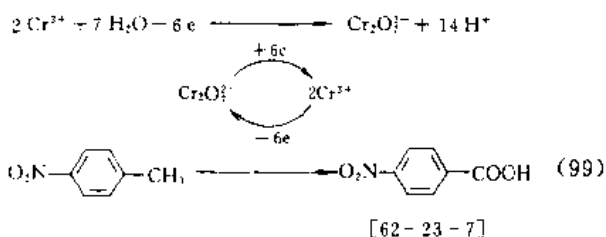
[78-93-3]



况。例如，苯酚经阳极氧化得到苯醌，属直接电解氧化。间接电解氧化则是利用高价金属盐为氧化剂氧化有机物，氧化完成后分出低价金属盐，送往电解槽又电解氧化为高价金属盐，继续使用，其优点是既发挥化学氧化剂的优势，又可降低成本及防止环境污染。用于间接电解氧化的离子对有： $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 等。

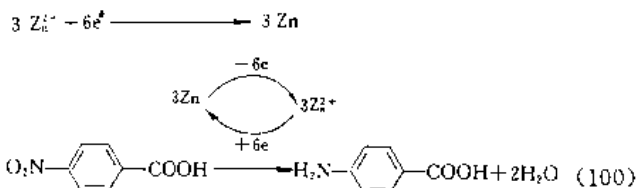
近年来这方面的文献报道较多^[75,76]。也有文献提出将氧化反应与还原反应置于同一电解槽中进行。如由对硝基甲苯制得对氨基苯甲酸，同一份电量在两极都产生目的反应，提高了电能效率^[77]。方法要点如式(99)、式(100)所示：

阳极



[62-23-7]

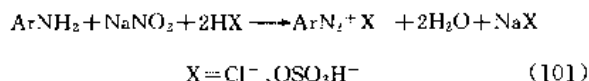
阴极



3.14. 重氮化与偶合

芳胺的主要用途之一是将进行重氮化，然后与活泼的芳香化合物(偶合组分)发生偶合，得到偶氮化合物。以上两个反应是生产偶氮染料的化学基础。

在过量无机酸水溶液中(盐酸或硫酸)芳伯胺与等摩尔亚硝酸钠在低温下反应，得到重氮盐。其通式如式(101)所示：

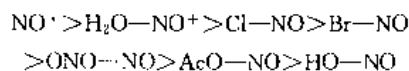


环上含一个以上吸电子基团的芳胺，其碱性明显减弱，需将亚硝酸钠溶在浓硫酸中，使生成亚硝酰硫酸(HSO_4NO)作为重氮化试剂。邻位和对位氨基苯酚或氨基萘酚容易发生氧化，要求以有机酸(如醋酸)代替无机酸，或不加无机酸而改用某些重金属(Zn 、 Cu 、 Fe)的盐类进行重氮化反应。

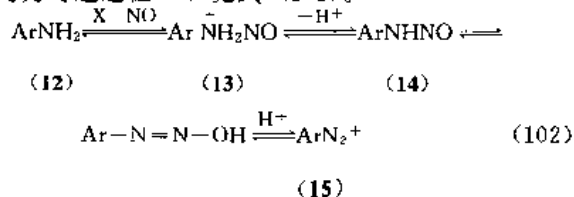
重氮盐很不稳定，温度高时会加速分解(失氮)，通常须将重氮化温度控制在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ (个别较稳定的重氮化合物可在 $20\sim 30^\circ\text{C}$)。制成的重氮盐不可放置，应迅速用于偶合反应。重氮化是强放热反应，采取向反应液中直接加冰，或是通过蛇管冷却来保持低温下反应。

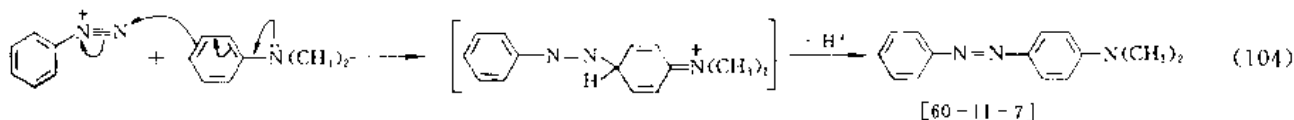
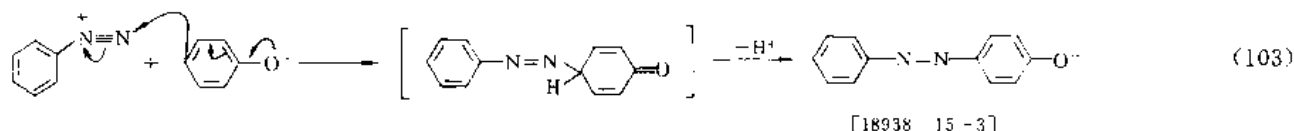
重氮化反应是定量发生的，因而也被用来测定芳胺的纯度。

重氮化机理比较复杂。参加反应的活泼质点有： NO^+ 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}^+$ 、 $\text{Cl}-\text{NO}$ 、 $\text{Br}-\text{NO}$ 、 $\text{ONO}-\text{NO}$ (N_2O_3)及 $\text{HO}-\text{NO}$ 等。其活性顺序如下^[23]。



机理的要点是：亚硝化试剂向芳胺(12)的氮原子发生亲电攻击，生成 N -亚硝基氨基阳离子(13)，脱质子得到亚硝胺(14)，随即快速转化为重氮阳离子(15)。以上反应均为可逆过程^[78]，见式(102)。





重氮盐对热、光及碱均不稳定。在进行重氮化时,除必须控制温度外,还要避免直接光照,以防止重氮盐发生分解。干燥的重氮盐具有强爆炸性,因此洒落在地上或容器表面的重氮盐溶液,应迅速用水冲洗干净。不过在采用冰染染料印花时,为了给印染工业提供便利,特地将重氮盐制成以下几种稳定形态,即:与重金属形成复盐、制成重氮磺酸盐、制成反式重氮盐、及制成重氮氨基化合物。

一般情况下重氮阳离子只能与带强供电基团的偶合组分,在其邻、对位上发生偶合反应。

常用的偶合组分可以举出:乙酰乙酰苯胺及其磺酸衍生物、苯基甲基吡唑酮及其磺酸衍生物、6-羟基-2-吡啶酮衍生物、噻吩类与噻唑类衍生物、苯酚与萘酚及其磺酸衍生物、2-羟基萘-3-羧酸的芳酰胺(萘酚AS系列)、苯胺与*N*-烷基苯胺衍生物、萘胺磺酸类及氨基萘酚磺酸类等。

与酚类及烯醇类化合物发生偶合反应的适宜pH范围是7~11。偶合速度随pH值增高而加快。然而,当pH≈10时(随环上所含取代基不同,数值有所上下),有明显量的活泼重氮阳离子(ArN_2^+)转化为不能发生偶合反应的重氮酸盐(ArN_2O^-),偶合速度明显下降。与芳胺发生偶合反应的适宜pH范围是3~7,这时溶液中游离胺的浓度,高于不能发生反应的胺盐浓度^[79]。有必要指出,带有强供电子基团的芳胺,如*N,N*-二烷基苯胺,即使在较低的pH值条件下,仍能与带有强吸电子基团的重氮盐发生偶合反应。

含伯胺基的偶氮化合物能够继续重氮化和发生偶合反应,从而可制得双偶氮、三偶氮以至多偶氮化合物。

以苯胺重氮盐与苯酚或*N,N*-二甲基苯胺的偶合反应为例,其反应机理如式(103)、式(104)所示。

传统的重氮化和偶合工艺是间歇式的,其设备容积大,生产能力低,一般是利用试纸的颜色变化确定反应终点,不仅精确度低,而且经验因素较多。近一时期以来,国外不少公司相继开发成功连续重氮化与连续偶合新装置,并采用自控系统及仪器分析来掌握反应进程及终点检测,使生产能力和产品质量都有明显提高^[80]。然而一些小吨位偶氮染料品种,除了在生产控制及终点检测等

方面改用先进技术以外,仍沿用间歇方式生产。

4. 设备与生产

4.1. 生产工艺

从节约能源、降低成本和改善环境出发,近年来世界各国相继推出许多合成新工艺。例如,以绝热硝化代替传统的混酸低温硝化法生产硝基苯和硝基氯苯,其最大特点是可节能90%^[36,81~83];以二氧化硫为磺化剂进行间硝基苯磺酸的生产及萘的多磺化等,大大减少了磺化剂用量和废排放;以液相加氢代替铁屑法或硫化碱法进行许多芳香族硝基化合物的还原,使产品质量和环境保护明显改善;以连续重氮化和连续偶合工艺取代旧的间歇操作,使生产能力、产品质量以及自动化水平等均显著提高^[80]。

微机和自动控制技术在生产中的应用日益增多。例如,采用程序加料(液体或固体)和程序升温代替原来的手工操作;反应过程中的温度、压力与pH值控制改为自动调节,既节省了人力,而且使精确度和重复性大大提高。鉴于绝大多数染料和专用于生产染料的中间体的生产吨位相对较小和品种更新较快的特点,一些工业发达国家均趋向于采用大型化设备间歇生产,有的品种一年仅需生产几批,更加显示出来用计算机控制的优越性。例如,联邦德国拜耳公司广泛采用微机来指挥和控制生产,已成功实现利用65套装置生产2500多个分散染料品种^[84]。中国吉林染料厂采用计算机同时控制四台碱熔锅生产还原蓝RS,不仅产品质量稳定,收率提高,也减轻了劳动强度^[85]。

相转移催化、超强酸催化及酶催化等工业合成新技术,已在某些染料中间体及染料的生产 and 科研中逐步得到应用。在近20年中,随着电子工业、信息工程等高新技术产业的兴起,对功能染料的需求日益增多。与传统的纺织品用染料相比,作为功能染料,除了必须设计并合成出符合具体要求结构的染料外,并对产品的纯度、晶型、粒度、含盐量及可溶性基团金属离子的选择等方面,提出极为严格的质量指标要求,从而必须采取一系列先进的后

处理技术,如超滤、反渗透、膜分离、离子交换、增效复配、晶型转变等。

4.2. 主反应设备

锅式反应器是用得最多的常规反应设备,材质分别为铸铁、不锈钢和带各种衬里(搪瓷、橡胶、耐酸砖、合成树脂等)的钢锅,其容积在 $2\sim 40\text{m}^3$ 之间。锅上除开有进料、出料及人孔外,一般尚包括传动、温度计套管(或温度自动记录装置)、回流冷凝装置以及 pH 探头等。夹套和蛇管用于加热和冷却。加热的介质为热水、饱和蒸汽、汽缸油等高温载热体或熔盐;冷却介质有空气、冷水或冷冻盐水等。无夹套或蛇管的反应锅,则采取直接投冰或通入直接蒸汽进行冷却或加热。

自20世纪70年代起,相继出现一些新型反应设备。例如,以环形硝化器代替原釜式硝化器,其优点是传热效果好、产品质量高、多硝基化合物含量低;采用较先进的环流加氢反应器和固定床液相加氢反应器代替原来的转速慢、密封差的釜式反应器;以各种膜式磺化反应器取代磺化反应锅,使传热、传质效率显著提高(见磺化与硫酸盐化);采用高压管道代替高压釜进行连续氨解反应,并以管道本身作为导体,用短路电流加热,使生产能力和自动化程度均有很大提高^[64];旧式的固相反应器普遍存在传热和传质不均的缺点,对产品质量影响很大,近年来前捷克等国家开发成功用带绞笼推进器的水平管式固相反应器连续生产优质粗酞菁,引起人们关注^[47]。

4.3. 后处理反应设备^[48~50]

后处理设备优劣直接关系到生产成本,其技术先进与否是决定染料质量的重要因素。

过滤是染料及中间体生产的重要环节。中国目前常用的过滤设备主要有吸滤槽、真空回转过滤机、管式过滤器、密闭加压过滤器、板框压滤机以及各种类型的离心机等。与工业发达国家相比,设备的技术参数、技术水平和自动化水平,均存在较大差距,但近年来研究工作十分活跃,如自1987~1992年的5年内连续召开3次全国非均相分离技术交流会,预期在不远将来这一状况将会得到改变。近年来国外在这一领域的发展趋势是:设备向大型化发展,如有的转鼓真空过滤机的转鼓最大直径为 $\phi 7300$,其总过滤面积高达 140m^2 ;提高过滤真空度或压力,以加快过滤速率,增高自动化水平,降低劳动强度;开发新型材料,如以聚丙烯代替老式压滤机的铸铁及木质板框,采用聚酰胺、聚酯和聚四氟乙烯等高分子材料无纺布等。

随着印染设备及印染技术的进步,对染料质量提出更高的要求,仅就细度而言,颗粒直径由原来的 $2\mu\text{m}$ 降至 $0.5\mu\text{m}$ 左右,因而必须配备相应的研磨粉碎工艺和设备。物料的粉碎大体可分为干法与湿法两种,水溶性染料

采用干法粉碎,而分散染料与还原染料则大多用湿法粉碎。干法粉碎主要采用各种类型的气流粉碎机,湿法粉碎则常常用专门设计的砂磨机。不同结构及加工精度的砂磨机,对产品的粉碎效果影响极大。中国有部分染料厂曾以造价低、易维修为由,主张用砂磨锅代替砂磨机,实践证明,前者不仅粒度分布宽,自动化程度低,而且耗电量大得多。

在染料及中间体生产中,干燥是必不可缺的单元操作。国外近年来开发的新型干燥设备有沸腾干燥器、旋风干燥器、喷雾床干燥器、流化床干燥器等。80年代以来,中国在干燥技术和设备方面的进展也很快,新开发的干燥设备(包括引进技术及设备)有螺旋干燥器、闪蒸干燥器、两级气流干燥器、BGC 型板式干燥机等。据调查1986年在中国喷雾干燥已占染料产量中的 $40\sim 50\%$ 。从世界范围看,目前大吨位品种,特别是分散染料,均以喷雾干燥为主,其他各类染料,如还原、活性、直接等,亦已大量采用喷雾干燥技术。采用的雾化器则是压力式或离心式上喷下型居多。丹麦安海达诺公司(APV)新推荐的喷雾干燥器的特点是包括细粉反馈系统,使所得产品全为粒状,并可节能。由中国沈阳化工研究院研制的旋转闪蒸干燥器,特别适用于干燥膏糊状物料,已被成功地应用于染料及其他精细有机合成行业中。

5. 分析方法^[2,91]

5.1. 染料的分离及提纯

染料的类别及品种繁多,而需要进行分离提纯的主要有两种类型,即合成研究样品与商品染料样品。分离、提纯的目的是为了得到纯染料,以供鉴定结构的需要。近年来,随着色谱技术发展,在染料的结构分析中很大程度依赖提纯染料样品的获得。此外,有时为了研制新品种,也需要对商品染料进行剖析。由此可见,染料的分离及提纯不论对化学研究或工业生产,均有重要的意义。

在合成研究中得到的染料多数比较单一。单一染料的提纯相对较为简单。分散染料、阳离子染料、还原染料一般纯度较高,可采用重结晶方法提纯。此外,也可以采用一些辅助工序,如还原染料,可采用保险粉溶解,过滤后再氧化析出;分散染料可采用溶剂萃取;阳离子染料可先制成盐酸盐、碘氢酸盐或苦味酸盐后再重结晶;阴离子染料,如酸性染料、直接染料、活性染料,可采用将染料溶解后加入浓盐酸再沉淀的方法进行提纯。

商品染料中多数均加入一定量的助剂,如阳离子染料中大多含有硫酸钠,分散染料中则含有大量扩散剂。若染料本身不是复合染料,则也可采用上述方法进行精制。但有时合成的染料纯度不高,杂染料较多,特别是阳离子偶氮染料中的多偶氮染料组分较多。不少商品染料往往采用两种或两种以上的组分进行复配,即所谓的复合染

料,它们的分离就比较困难。一般首先需经过去除助剂的工序,得到不含助剂的粗染料;然后再采用薄层色谱或柱色谱分离得到单一染料^[92];再经重结晶得纯染料。近年来,由于高效液相色谱(HPLC)技术的广泛应用,用它来分离染料组分也已成为可能,其中最常用的是高效制备液相色谱,随仪器的型号不同,分离量可由几毫克到几克。

5.2 染料类别鉴定

鉴定的对象通常为商品染料,它可提供结构类型的信息。另一种对象是染色织物,即已经经过染色后的单色织物。

在鉴定类别前最好先鉴定染料结构中是否含金属离子。此时必须采用去除助剂后的纯染料,以免助剂中带入金属离子的干扰。将纯染料放入瓷坩锅中进行灼烧处理,残留的金属氧化物加入少许浓硝酸蒸发至干,必要时再加双氧水氧化,然后加水溶解,用金属试剂鉴定。对酞菁衍生物类的染料,通常均含铜,而金属络合偶氮染料中常含有铜、钴或铬。金属离子鉴定除采用化学方法外,也可将上述灼烧处理后的溶液用原子吸收光谱测定金属,可达到快速可靠的目的。

商品染料通常均按应用分类,同时由各制造厂提供的使用方法也可明确地知道其应用分类。在同一种应用类别的染料中会有各种不同的结构类别,在目前已知的各类应用分类染料中,结构类型最复杂的是活性染料。下述例子即是活性染料的结构分类鉴定。

活性染料多数属于偶氮型结构,其中包括黄、橙、红、紫、深蓝、灰及黑色谱;艳蓝色活性染料多数为蒽醌衍生物,少数为双氧氮蒽结构;翠蓝色则为酞菁衍生物。这几类染料可以用保险粉还原后再氧化的方法或用锌粉-2酸法还原的方法进行类别鉴定。鉴定的结果见表5。

表5 用还原法进行活性染料类别鉴定^[2]

染料结构类别	中性 保险粉	碱性 保险粉	空气	酸性 过硫酸盐	锌粉 还原	空气
偶氮	褪色	褪色	不复原	不复原	褪色	不复原
甲臌	褪色	褪色	复原		褪色	不复原
蒽醌	变色	变色	复原		变色	复原
氧氮蒽	褪色	褪色	复原	复原	褪色	复原
酞菁	变紫	变紫	复原	变绿		

染色织物上进行染料分类鉴定也是一种很重要的方法。它对染料的配色,选择后整理条件,产生染色次品的原因分析等方面均有重要意义。织物上染料的鉴定方法很多,如格林(Green)法^[93]、克莱顿(Clayton)法^[94]、波特(Bode)法^[95]、AATCC法^[96]、盖莱斯(Giles)法^[97]、底凯斯(Dierkes)法^[98]等。此外,还有一些专用的特殊鉴

定法。其中AATCC法较为常用。

在进行染色织物的染料分类鉴定前,首先应进行一些初步鉴定。包括:纤维的鉴定,染料是否含金属离子的鉴定,织物整理剂的鉴定,溶剂剥色试验,以及紫外荧光分析鉴定。然后再选用某种鉴定流程对染料进行分类鉴定。

以AATCC方法为例,其主要原理是利用染料在溶剂中是否渗出,以及对还原剂、氧化剂、空气氧化及醋酸中不同的化学反应性能加以区别。例如,染在棉纤维上的染料在用DMF萃取后,鉴定分类的情况可见表6。而整个AATCC鉴定的主要特征反应可见表7。

表6 用DMF萃取棉纤维上染料的试验

DMF:水(1:1)	100%DMF
能被萃取的染料 所有直接染料 重氮化显色染料 部分碱性染料 部分媒染染料	能被萃取的染料 还原染料 冰染染料 硫化染料 颜料 部分碱性染料 部分媒染染料
不能被萃取的染料 活性染料 冰染染料 颜料 部分碱性染料 部分媒染染料	不能被萃取的染料 活性染料

表7 AATCC染料类别鉴定法采用的反应

染(颜)料	区分类别的反应					
	还原	醋酸	氧化	DMF	次氯酸盐	灰分 ^②
颜料	不变 ^①	不变	不变	渗出	不变	
冰染染料	剥色	不适用	不适用	渗出	剥色	
还原染料	还原	隐色体	恢复原色	渗出	不变	
硫化染料	还原	隐色体	恢复原色	渗出	剥色	
活性染料	剥色	不适用	不适用	不渗出	剥色	
直接染料	剥色	不适用	不适用	渗出 ^③	剥色	
重氮显色	剥色	不适用	不适用	渗出 ^③	剥色	
苯胺黑	还原	隐色体	恢复原色	渗出	棕色	
铬媒染料	还原	隐色体	恢复原色	渗出	剥色	

① 无机染料受还原剂影响,氧化后不能完全恢复,需用显微检验加以确证。

② 无机颜料与不溶性偶氮红色色淀除外。

③ 在1:1 DMF-水中也能渗出。

5.3 染料及中间体的分析

染料及中间体的定性及定量分析是在合成研究及工

业生产中必不可少的重要手段。例如,在研究工作中,包括新产品开发,反应机理和动力学研究,其研究结果的准确性及可靠性,均依赖于分析方法。在工业生产中,包括原材料,中间产物和成品的纯度分析,以及反应过程的中间控制,均对成品的质量,成本等经济技术指标有决定性的影响。

染料及中间体的分析,主要有以下几种方法。

5.3.1. 化学分析

它是以染料或中间体分子结构中具有的特征官能团的化学反应为基础,按测量分析试剂的消耗量来进行的。此法大量使用于定量测定被测物中某一化合物的纯度,也常用于测定无机离子(如金属离子)或水分。主要用于常规的原料及产品分析或反应的中间控制分析。常见的特征官能团有氨基、羟基、硝基、偶氮基、活泼卤素及酯基等。常用的化学分析法以容量法为主,重量法相对较少。例如:重氮化法、偶合法^[198]、还原法^[199]、活泼卤素原子电位滴定法^[100]、金属含量测定法^[102]等。化学分析法的特点是所需仪器设备简单,多数方法的准确度很高。

5.3.2. 色谱法

它是以混和物各组分在固定相和流动相之间的不均匀分配为基础,广泛用于分离多组分染料和中间体的混合物,并进行定量分析,还可用于少量或痕迹量成分的检测,这是其他分析方法所难以做到的。对中间体来说,可进行气化而采用气相色谱(GC)法。而不能气化的中间体,如磺酸化合物以及带水溶性基团的染料,则主要采用纸色谱^[103~105]、薄层色谱(TLC)^[106]及高效液相色谱(HPLC)^[107~109],其中纸色谱及薄层色谱,由于设备简单,操作方便,也常用于中间体及染料的定性检测,及中间控制分析。

5.3.3. 光波谱分析

主要利用物理方法测定官能团或分子量,包括紫外及可见光谱^[110~111]、红外光谱^[112]、核磁共振谱及质谱分析。由于染料或中间体的分子中一般都含有芳环,在紫外区都有吸收峰,而染料本身在可见区又有吸收峰,所以分光光度法的应用十分广泛,对纯样品或掺有在被测定的吸收区内无干扰杂质的样品进行定量分析特别有效,它们还常与色谱法及化学分析法联合使用,可以得到满意的结果。红外光谱是利用红外区的特征吸收峰来鉴别染料或中间体分子中含有的官能团^[112]。核磁共振谱是利用原子核在磁场中发生共振吸收产生波谱,可为有机分子中官能团的位置、各种异构体提供信息。质谱则主要用于测定化合物的质量数,为测定分子量及官能团提供数据。上述三种波谱,对染料或中间体的结构测定十分有用。

5.3.4. 元素分析

有机化合物在激烈条件下(如在氧气中高温燃烧)可将整个分子彻底破坏成为简单的无机物如二氧化碳、水、氮的氧化物、二氧化硫等,再分别进行测定,从而确定被测化合物中所含元素的量。该法主要用于纯化化合物的结构分析。因此,被测物在进行元素分析前必须进行提纯。由元素分析的结果可推算出各元素的比例及染料的分子量等数据,按传统习惯其准确度采用与理论计算值相对比的绝对误差表示,一般允许范围为 $\pm 0.3\%$ 。

6. 经济概况

染料的主要应用对象是纺织品,因此,纤维产量的发展直接影响到染料工业的发展。表8为世界纤维产量及预测。由表可见,纤维工业仍呈上升趋势。

表8 世界纤维产量及预测, 10⁴t

年份	棉	毛	合纤	人造纤维	合计
1980	1404	160	1062	355	2983
1985	1713	167	1282	330	3493
1990	1650	170	1450	330	3600
2000	1900	170	1750	380	4200

进入80年代后,世界染料工业发展速度相对以前而言,较为缓慢;但市场竞争却越来越激烈。在工业发达国家,染料生产日趋集中和联合的形势十分明显。目前世界染料的总年产量约为800~900kt,其中工业发达国家(联邦德国、瑞士、英国、日本、美国)占总产量的66%,而西欧的染料产量占世界总产量的40%,并主要由六大公司提供,即联邦德国的巴斯夫(BASF)、拜耳(Bayer)、赫斯特(Hoechst);瑞士的汽巴-嘉基(Ciba-Geigy)、山道士(Sandoz);英国的帝国化学(ICI)。日本原有的80家染料公司经改进管理、分工合作后,已形成以住友(Sumitomo)等五家大公司为首的对外竞争势力。世界上也有一些染料公司或出于经营策略上的考虑,或在竞争中失利,放弃了染料生产,如美国的杜邦(DuPont)。与此相反,发展中国家,特别是东南亚地区的染料工业却发展十分迅猛,如中国、韩国、印度等,其中中国目前染料产量已达150kt,在世界染料工业中以产量计处于领先地位。中国染料工业的生产情况见表9。

由表9可见,中国染料工业在80年代有较快的增长,进入90年代后,仍保持一定的增长速度,但相对有所减慢。例如,1993年中国的染料总产量约为150kt,经常生产品种约450个,相应的中间体基本上国内均可配套生产。由80年代开始,出口染料量逐年增加。中国的染料出口情

况见表10。1993年,出口总量达58kt,占染料总产量的1/3,但其中出口量最多的仍为售价较低的低档硫化染料。近年来,分散染料及活性染料的出口量逐年上升,说明出口染料品种的结构正在发生变化。

表9 中国染料产量, t

染料类别	1981年	1982年	1983年	1984年	1985年
硫化	30560	34641	25181	25272	35585
直接	4654	5704	4745	4981	5891
酸性	5254	5300	5681	6373	7453
碱性	2197	2664	2189	2223	2439
冰染	1010	9948	10391	8079	10662
还原	8005	9038	7926	5952	4918
活性	4019	4540	5680	6199	5888
分散	8656	10289	10153	13046	14813
中性	290	600	448	402	570
阳离子	1416	1950	1426	1314	1684
其他	465	824	1018	947	1052
总产量	75620	85488	74288	24815	90955
染料类别	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
硫化	45484	46105	47577	54848	67719
直接	6460	6445	7466	5379	5352
酸性	8780	8268	10766	8177	5857
碱性	2356	2835	3566	3344	3342
冰染	10536	10932	11826	11130	10059
还原	6086	7377	8208	6970	8190
活性	6248	7461	9409	7799	6985
分散	15075	17923	20490	19526	21481
中性	696	797	746	691	524
阳离子	1814	2283	2211	2173	2539
其他	3114	2410	4002	7324	4281
总产量	106648	112895	126266	127361	136331

表10 中国染料出口情况

年 份	1980	1985	1986	1987	1988	1989	1990
出口量, t	7809	10931	20851	26198	31479	36317	49910
价值, 万美元	3467	4100	7058	9098	11470	14919	17514

中国的中间体生产情况也较好,一些大吨位常用中间体,如苯系的硝基苯、苯胺、邻、对位硝基甲苯、邻、对位硝基氯苯、邻、对位甲苯胺、苯酚;萘系的J酸、Y酸、H酸、氨基-C酸;蒽醌系的蒽醌、1-氨基蒽醌、溴氨酸、1,4-二羟基蒽醌、1,5-二羟基蒽醌、1,4-二氨基蒽醌及其隐色体;苯酚以及杂环中间体等均可满足国内染料工业及其他工业的需求。近年来,对中间体的产品质量加强了控制,品种质量均有大幅度提高,因此出口情况良

好,进入90年代后,中间体出口量增加较快,其中萘系及蒽醌系中间体尤为突出。

中国的染料消耗去向大致分为三个部分,纺织印染系统约占1/3,出口量约占1/3,其余1/3则用于轻工、纸张、皮革、涂料、油墨等行业,其中洗涤剂工业用的增白剂。中国纺织印染工业染料消耗情况见表11。

表11 中国工业消耗的染料量

年份	消耗总量, t	国产, t	进口, t	国产染料比重, %
1981	49 556	43 260	6 306	87.3
1985	40925	37500	3416	91.6
1986	46961	43363	3598	92.3
1987	50065	45999	4066	91.9
1988	44228	40701	3527	92.0
1989	38245	36681	2227	94.2
1990	38220	36279	1941	94.9

按90年代初的统计,中国纺织印染工业年消耗染料总量约在50~50kt/a左右。

染料工业是精细化工工业中一个相对成熟,独立的行业,与石化工业、化肥工业等重化工行业相比,它具有投资少,固定资产投资回收期短,效益高等特点。从建设的总体指导思想来看,染料工业的建设应以多个各具特色的工厂联合成集团公司的方式经营效果较好,这样做有利于原料的综合利用,产品的销售及售后服务和工业三废的集中处理。目前,中国染料工业的建设投资回收期约为5年,税后利润在15%左右,是属于经济效益较好的行业,但染料工业同时也是市场需求变化大,国内外市场竞争十分激烈的工业,亦即投资的风险性较大。

商品染料的价格随染料类别、品种的不同有很大的差异。从染料的结构类别来看,蒽醌系染料,包括酸性蒽醌、蒽醌系分散染料,蒽醌系活性染料,以及多环酮系的还原染料价格较高;占染料总量最高的偶氮染料价格居中;硫化染料价格最低。例如,按1993年价格计(人民币),硫化染料中产量最大的硫化黑(C.I.硫化黑1),售价为9000元/t,偶氮型分散染料约40000~50000元/t,蒽醌型分散染料约为80000~100000元/t,而在分散染料中分散翠蓝G(C.I.分散蓝60),由于合成工艺复杂,售价可较一般蒽醌型分散染料高一倍以上。中间体的价格也随类别及纯度规格不同有很大差别,如苯系中间体中的苯酚、苯胺等售价较低,萘系字母酸(H酸、J酸、Y酸)售价居中,蒽醌系中间体,如1-氨基蒽醌、溴氨酸等则较高。

商品染料的包装视染料的加工形态而异。液状染料采用塑料桶包装,粉状或粒状染料国内多数仍采用铁桶包装,内包双层塑料袋,要保证密封及防潮。近年来,国外已逐步采用非金属材料包装,中国也发展了纸箱包装。

工业染料的包装净重一般为 25kg 与 50kg 两种规格。染料一般无毒,在运输时应注意防晒、防湿以及防破损等,在出口装船时通常均采用集装箱运输。

有的中间体为液状产品,如苯胺、N,N-二甲基苯胺,以及一些在加温时为液状,包装后凝为固体的产品,如邻、对硝基氯苯、苯酚等,它们均可用镀锌铁桶包装。已冷却成为固体的产品,通常可在使用时连桶一起加温熔融后用真空吸入保温贮罐后再使用,紫系中间体,如字母酸以及蒽醌系中间体,大都为粉状产品,它们均采用铁桶内加双层塑料袋的方式包装,包装重量多数均为 100kg 级。某些有腐蚀性或有毒的中间体,在容器外应有明显的危险品标志,以引起注意。

7. 安全生产与环境保护

7.1. 安全生产

染料及染料中间体的生产,从所用原料、生产操作过程、到产品出厂,涉及到大量易燃、易爆、有毒、强腐蚀性和粉尘等安全方面的问题,要实现安全生产,必须采取一系列有效措施。例如,国外曾先后发生过三次生产对硝基苯胺高压釜爆炸事件,其中两次发生在德国(1936~1939),一次在美国(1969)。经查明产生爆炸的主要原因

分别是:釜中加入双倍对硝基氯苯;对硝基氯苯中存在铁泥;和原料配比有误,且所加氨水浓度偏低。这些生产事故造成了重大经济损失和人员伤亡^[114]。以上事例表明,严格遵守生产操作规程,对于维持生产安全至关重要。同时,从厂房设计、设备结构、人员培训、车间通风,以至安全报警等一系列环节,也都与安全生产息息相关,必须牢固树立安全第一的观念,以确保国家财产免遭损失,和操作人员的健康与安全。

大量统计材料证明,某些染料及中间体具有致癌毒性,因而许多国家已经作出明确规定,分别对这些产品禁止生产或控制生产。例如,2-萘胺、联苯胺、及由联苯胺制成的染料,都具有强致癌性,中国和很多其他国家均已先后明令禁产。表12是目前已知具有致癌性质的胺类化合物。此外,品红(fuchsine)[632-99-5]和槐黄(auramine)[2465-27-2]则是具致癌性质的染料。

7.2. 环境保护与三废治理

染料工业是化学工业中环境污染极其严重的产业之一。近年来,中国随着乡镇染料企业的崛起,由于技术力量薄弱,生产吨位较小,又缺乏相应的环保措施,更加剧了染料行业三废治理的艰难性。然而为了保护人民健康造福子孙后代,环保工作又是非抓不可的大事,因而在染料行业的环境保护“八五”规划纲要中指出^[114]:染料工业的发展必须坚持“大型化,集中重点,配套生产”的原则,必须在发展生产的同时,加快治理三废步伐。提出的主要措施如下:(1)大力开发少污染、无污染新工艺,如绝热硝化、氨解法由酚制胺、非磺化法制酚、加氢还原、三氧化硫磺化等;(2)大搞对各种“三废资源”的综合利用,做到清污分流,便于治理;(3)含硫废水、重金属废水及其他不能生化废水,不得与生化废水混合处理;(4)推广采用污染少、噪音小的先进后处理设备。

开展无毒或低毒新品种研究,是搞好环境保护,保障人民健康的一项重要措施。例如,已经确认,含联苯胺系结构的染料及染料中间体,具有致癌性,因而许多国家已明令禁止生产。与此同时,国内外均大力开展联苯胺系染料代用新品种的研究,已取得许多可喜成果。其中仅由 3,3'-二氯联苯胺制得的颜料,由于性能好,毒性相对较小,现仍维持生产,但十分重视工艺改进和采取隔离操作等安全措施。

氯苯硝化废水中含大量硝基氯苯及硝基酚,按中国环保法规定,其排放标准为 5ppm,采用蒸馏及活性炭吸附相结合的方法,可使处理后废水达到排放标准^[115]。含硫废水是较难治理的污染源之一,其最高允许排放浓度为 1ppm。中国吉林染料厂将高浓度含硫废水成功地用于造纸工业,其余含硫废水则采取氧化、沉淀、酸化分解等方法,彻底解决了为害长达 30 多年的污染大问题^[116]。凡生产水溶性染料的化工厂,都要产生大量色泽很深的含

表 12 具有致癌性质的胺类化合物

名 称	结 构
2-乙酰氨基萘	
4-氨基联苯	
联苯胺	
2,3'-二氯联苯胺	
4-二甲基氨基偶氮苯	
亚乙基亚胺	
4,4'-亚甲基- (2-氯苯胺)	
1-萘胺	
2-萘胺	

盐废水,其无机盐含量在15%以上,COD高达几万ppm,并常常包含多种有毒芳香化合物,对人体的肝、脾危害极大。中国上海染化八厂以重油为燃料,用燃烧法处理含盐染料废水,并回收精盐^[17];而无锡染料厂则改用燃煤产生的烟道气作为热源的碳化法来治理有色含盐废水,取得了既解决废水色度又回收无机盐的双重效果^[18]。生化处理是利用微生物在其正常的新陈代谢过程中,使有机物逐步降解为结构简单的无毒物质。生化法是处理废水较为经济和有效的方法,在工业上得到广泛应用。按微生物的作用性质,可分为厌气处理和好气处理两类。厌气处理是在无氧条件下,利用厌气微生物的作用使废水中的有机物分解。本法适用于处理有机物含量高的废水,其5日生化需氧量(BOD₅)去除率可达50~90%,缺点是处理后的废水色深且有臭味,一般尚需再用好气法处理。好气处理是在供氧条件下,利用好气微生物的作用,将废水中的有机物氧化降解为简单的无机物,如CO₂和H₂O等。好气处理的优点是处理后的水质较清、无臭无毒,但废水中所含有机物浓度不能太高,必要时需大量稀释后才能送入生化曝气装置中。生化曝气装置的式样较多,近年来联邦德国染料工厂采用的装置叫BIOHOCH反应器,是由一个中间用板隔开成两个区域的近乎圆柱形的筒和四周成环状排列的圆锥形澄清池组成,与普通的表曝生化池相比,具有耗能少、空间小、负荷大、以及密闭操作等优点^[19]。

废水处理常常需要几种方法联合使用。一般以中和、凝聚等方法进行一级处理;生化法为二级处理;当生化处理不能达到排放标准时,则再用活性炭吸附、臭氧氧化等方法作三级处理。

气态污染物主要有二氧化硫、硫化氢、氮的氧化物、氯气、氯化氢、一氧化碳,以及苯、硝基苯等有机物蒸气;气溶胶状污染物包括固体和液体粒子,如黑烟、粉尘和酸雾等。为了防止废气污染,除改革工艺、加强管理外,应根据污染物的性质,采用水洗、碱洗、吸附、旋风分离、布袋过滤等方法净化后排放。

许多工业废渣属对环境有害物质,不允许随意堆放或排入江海,应根据废渣性质作妥善处理,如焚烧、深埋等。

参考文献

- [1] Griffiths, J., "Colour and Constitution of Organic Molecules", chap. 1, 2, 3, Academic Press, London, 1976.
- [2] 侯毓汾、程倡柏主编,《活性染料》,第1章,化学工业出版社,北京,1991年。
- [3] 张壮余、吴祖望,《染料应用》,第1、2章,化学工业出版社,北京,1991年。
- [4] 程倡柏,《功能染料》,第1章,中国化工学会染料学会印发资料、沈阳化工研究,沈阳,1990年。
- [5] 大河原信、松岡賢、平嶋恒亮、北尾悌次郎,“機能性色素”,講談社,東京,1991。
- [6] 時田澄男、松岡賢、古後義也、木原寛,“機能性色素の分子設計”,第1、2、3、4章,丸善株式会社,東京,1989。
- [7] 化学工业部染料工业科技情报中心站,《化工产品手册·染料》,化学工业出版社,北京,1985年。
- [8] Peng, Q., Li, M., Gao, K., Cheng, L., *Dyes and Pigments*, **14**(2), 89(1990).
- [9] Peng, Q., Li, M., Gao, K., Cheng, L., *Dyes and Pigments*, **15**(14), 283(1991).
- [10] Peng, Q., Li, M., Gao, K., Cheng, L., *Dyes and Pigments*, **18**(4), 271(1992).
- [11] Griffiths, J., *Rev. Prog. Coloration*, **11**, 37(1981).
- [12] Griffiths, J., *Dyes and Pigments*, **3**(2~3), 211(1982).
- [13] Cheng, L., Chen, X., Gao, K., Hu, J., Griffiths, J., *Dyes and Pigments*, **7**(5), 373(1986).
- [14] Cheng, L., Chen, X., Hou, Y., Griffiths, J., *Dyes and Pigments*, **10**(2), 123(1989).
- [15] 徐元、高崑玉、程倡柏,染料工业, **24**(6), 9(1987)。
- [16] 陈兴、高崑玉、程倡柏、胡家振,染料工业, **23**(5), 14(1986)。
- [17] 张若衡、程倡柏、侯毓汾,大连工学院学报(精细化工专增), **27**(增刊), 9(1988)。
- [18] 张若衡、程倡柏、杨希川,大连工学院学报(精细化工专增), **27**(增刊), 1(1988)。
- [19] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第一卷,18~83页,化学工业出版社,北京,1989年。
- [20] 程倡柏、胡家振、姚蒙正、高崑玉,《精细化工产品的合成及应用》,第3版,第2、3章,大连理工大学出版社,大连,1992年。
- [21] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 8, pp. 172~212, 1979.
- [22] 姚蒙正、程倡柏、王家儒,《精细化工产品合成原理》,第2章,中国石化出版社,北京,1992年。
- [23] Гореллик, М. В., Зфрос, Л. С., "Основы химии и технология ароматических соединений", гл. 2, Химия, Москва, 1992.
- [24] Lebedev, N. N., "Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis", vol. J, chap. 2, 4; vol. II, chap. 5, 6, Mir Publishers, Moscow, 1984.
- [25] Norman, R. O. C., "Principles of Organic Synthesis", 2nd ed., chap. 3, 4, Chapman and Hall, London, 1978.
- [26] 伏洛茹卓夫, H. H., 熊启渭、高裕等译,《中间体及染料合成原理》,第1章,高等教育出版社,北京,1958年。
- [27] Fischer, Alfred et al., *Tetrahedron Lett.*, **21**(49), 4661~4662(1980).
- [28] Fatima, Al omran et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**(2), 518~525(1981).
- [29] Шейн, С. М., Шеланин, О. И., Жур. все. хим. О-на им. Менд., **31**(2), 170~177(1988).
- [30] Iwamoto, H. et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**(3), 796~801(1983).

- [31] Iwamoto, H., *J. of Fluorine Chem.*, **24**(4), 535~537 (1984).
- [32] Freedman, H. H., *Pure Applied Chem.*, **58**(6), 857~868 (1986).
- [33] Starks, C. M., "Phase Transfer Catalysis, New Chemistry, Catalysts and Applications", chap. 1, ACS Symposium Series, 326, 1987.
- [34] March, J., "Advanced Organic Chemistry", 2nd ed., pp. 479~481, McGraw Hill Book Company, New York, 1977.
- [35] 同[22], 第7章。
- [36] 李树德、姚蒙正, 染料工业, **24**(1), 20(1987)。
- [37] 叶玉青, 精细石油化工, (4), 43~46(1991)。
- [38] 胡彦, 化学世界, (9), 397(1987)。
- [39] Smith, K. et al., *Synthesis*, (12), 1157~1158(1985)。
- [40] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 5, p. 819, 1979.
- [41] 伊藤建彦, 金田嘉昭, 高味康雄, 日本化学会誌, **61**(1), 82~87(1977)。
- [42] 陈敏元, 染料工业, **19**(1), 16(1982)。
- [43] 王书金, 《第三届染料技术会议报告专辑》, 176页, 化学工业出版社, 北京, 1958年。
- [44] 张若衡、姚蒙正, 大连工学院学报, **24**(2), 71(1985)。
- [45] DE-OS 2855427(1979), Bernhard, A. et al. (Ciba-Geigy AG)。
- [46] 高榕, 染料工业, **28**(1), 9(1991)。
- [47] Пасем, В. В., Жур. прикл. хим., **51**(7), 1606(1978)。
- [48] CS 208 503(1983), Miroslov, S., Jan, K., Jan, L..
- [49] DE-OS 2732291(1979), Willi, S., Horst, B., Rolf, P. (Bayer AG)。
- [50] 公開特許公報 昭56—131559(1981), (住友化学工業株式会社)。
- [51] EP 64651(1982), Horst, B. et al. (Bayer AG)。
- [52] 祁国珍、王贤教, 华东化工学院学报, **11**(3), 317(1985)。
- [53] 陈邦俊, 浙江化工, **21**(3), 38(1990)。
- [54] Lerner, Jaime dela Zerda et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**(1), 1~6(1990)。
- [55] 公開特許公報 昭55—85554(1980), (三井東圧化学株式会社)。
- [56] 公開特許公報 昭55—89253(1980), (大阪府和歌山精化工業有限公司)。
- [57] DE—OS 3114829(1982), Herbert, E. et al. (Bayer AG)。
- [58] DE—OS 2800963(1979), Gerhard, K. et al. (BASF AG)。
- [59] 君島二郎, 染料と薬品, **22**(11), 241(1977)。
- [60] DE—OS 2216028(1973), Hans, Z., Manfred, B. (Akzo GmbH)。
- [61] DE—OS 2216115(1973), Hans, Z., Manfred, B. (Akzo GmbH)。
- [62] DE—OS 2216117(1973), Hans, Z., Manfred, B. (Akzo GmbH)。
- [63] Venkataramann, K., "The Chemistry of Synthetic Dyes", vol. 3, pp. 143~146, Academic Press, New York and London, 1970.
- [64] 奈良賢一, 科学と工業, **51**(8), 304(1977)。
- [65] 渡道 芳久、野尻 直弘, 日本化学会誌, **27**(3), 540~543(1974)。
- [66] DE—OS 3048706(1981), Yuzo, M. et al. (Sumitomo Chemical Co., Ltd.)。
- [67] EP 66205(1982), Ryuzo, U. et al. (Kabushiki Kaisha Uens Seiyaku Oyo Kenkyujo)。
- [68] CS 222 345(1985), Petr, F., Vladimir, M., Jiri, K..
- [69] 章杰, 染料工业, **29**(3), 28(1992)。
- [70] 邵玉昌、赵德丰、杨锦宗, 染料工业, **29**(3), 9(1992)。
- [71] 天津染化七厂, 染料工业, (6), 23(1977)。
- [72] Sasson, Y. et al., *J. Org. Chem.*, **51**(15), 2880~2883(1986)。
- [73] 姚蒙正、董纪平, 染料工业, **27**(4), 34(1990)。
- [74] 梅村純郎、浜本俊一, 化学と工業, **33**(11), 761~763(1980)。
- [75] Lapique, F. et al., *Electrochimica Acta*, **30**(9), 1247(1985)。
- [76] 高榕, 《第四届全国染料学术报告会论文摘要集》, 146页, 中国化工学会染料学会, 1987年(芜湖)。
- [77] 张积树等, 精细化工, **8**(3), 28(1991)。
- [78] 同[23], crp. 510.
- [79] Zollinger, H., *Senryo to Yakuhin, Eng.*, **28**(8), 167~178, (1983)。
- [80] 唐淑贞, 染料工业, **28**(5), 36(1991); **28**(6), 48(1991)。
- [81] US 4091042(1978), Verner, A. et al. (American Cyanamid Co.)。
- [82] US 4453027(1984), Vaidyanathan, K. R. (Monsanto Co.)。
- [83] US 4496782(1985), Carr, R. V. C. (Air Products and Chemicals, Inc.)。
- [84] 任鸿威, 染料工业, **25**(5), 14~17(1988)。
- [85] 贝宏瑞, 染料工业, **31**(1), 55~56(1994)。
- [86] 大连理工大学, 上海染化十厂, 医药农药工业设计, (5), 1(1974)。
- [87] 李树德, 染料工业, **29**(3), 51~56, 62(1992); **29**(4), 40~42(1992)。
- [88] 刘广文, 染料工业, **30**(2), 48~54(1993); **30**(3), 46~52(1993); **30**(4), 46~52(1993)。
- [89] 洪家宝, 《精细化工后处理装备》, 第2章, 化学工业出版社, 北京, 1990年。
- [90] 章杰, 染料工业, **31**(3), 40~43(1994)。
- [91] 杨锦宗, 《染料的分析与剖析》, 第1、18章, 化学工业出版社, 北京, 1987年。
- [92] Rabin, P., *Nature*, **199**(4893), 596(1963)。
- [93] Green, A. G., "The Analysis of Dyestuff", 3rd ed., chap. 1, 2, Griffin, London, 1920.
- [94] Clayton, E., "Identification of Dyes on Textile Fibers",

- 2nd ed., chap. 1, 2, Soc. Dyers Colour, Bradford, Yorkshire, 1963.
- [95] Bode, A., *Melliand Text.*, **38**(3), 289(1957).
- [96] Committee RA72, Salvin, V. S., *Am. Dyest. Rep.*, **57**(21), 817(1968).
- [97] Giles, C. H. et al., *J. Soc. Dyers Colour.*, **78**(3), 125(1962).
- [98] Dierkes, G., Brocher, H., *Melliand Text.*, **44**(4), 387(1963).
- [99] 周云程,《染料中间体工业分析法》,第1,3章,科技出版社,北京,1958年。
- [100] Литвиненк, Л. М., Гроков, А. П., *Жур. Анал. Хим.*, **10**(3), 164(1955).
- [101] Ackermann, H., Dassy, P., *Helv. Chem. Acta*, **45**(5), 1683(1962).
- [102] 中国医学科学院卫生研究所,《水质分析法》,270~287页,人民出版社,北京,1974年。
- [103] Sramek, J., *J. Soc. Dyers Colour.*, **78**(7), 326(1962).
- [104] Elliott, K., Telesz, L. A., *J. Soc. Dyers Colour.*, **73**(1), 8(1957).
- [105] Gasparie, J. et al., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **31**(4), 1712(1965).
- [106] Cee, A., Gasparic, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33**(4), 1091(1968).
- [107] 吴祖望,李彤等,大连工学院学报(精细化工专辑),**27**(增刊),27(1988)。
- [108] 贾晓津,高崑玉,大连工学院学报(精细化工专辑),**27**(增刊),43(1988)。
- [109] 刘东志,高崑玉,程倡柏,大连工学院学报(精细化工专辑),**27**(增刊),49(1988)。
- [110] Monahan, A. R., Kuder, J. E., *J. Org. Chem.*, **37**(75), 4182(1972).
- [111] Smith, F. M., Easton, J. D., *J. Oil Colour. Chem. Assoc.*, **49**(8), 614(1966).
- [112] 贝拉米, L. J. 著,黄维垣、聂崇实译,《复杂分子的红外光谱》,第1章,科学出版社,北京,1975年。
- [113] Vincet, G. C., *Chem. Eng. Prog.*, **67**(6), 51(1971).
- [114] 化学工业部环境保护办公室,染料工业,**27**(3), 54~55(1990)。
- [115] 赵玉白,染料工业,**30**(4), 53~54(1993)。
- [116] 杜永家,染料工业,**30**(1), 54~56(1993)。
- [117] 上海染化八厂,染料工业,**21**(5), 18(1984)。
- [118] 胡威、丁洁华,染料工业,**21**(2), 31~33, 22(1984)。

ranliao jiagong houchuli

染料加工后处理 Finishing and Formulation of Dyestuff

王震 化学工业部沈阳化工研究院

刘伯仁 化学工业部沈阳化工研究院

1. 概述.....	397	6.1. 过滤与膜分离.....	402
2. 固状商品染料.....	398	6.2. 干燥.....	402
2.1. 固状商品染料剂型.....	398	6.3. 粉碎与研磨.....	403
2.2. 水溶性染料加工过程.....	398	6.4. 拼混.....	403
2.3. 非水溶性染料加工过程.....	398	7. 染料标准化.....	404
3. 液状商品染料.....	398	8. 染料加工用助剂.....	404
3.1. 稳定悬浮体液状染料.....	399	9. 染料加工后处理的技术进步.....	405
3.2. 水溶性液状染料.....	399	9.1. 节能.....	405
4. 硫化染料的各种剂型.....	400	9.2. 偶氮分散染料的晶型转变.....	405
5. 非水溶性染料加工后处理实例.....	400	9.3. 混合染料的配伍与混合增效作用.....	408
5.1. CI 还原蓝 4 (还原蓝 RSN) 超细粉.....	400	9.4. 增加水溶性染料的水溶性.....	410
5.2. 分散黑 S-2B 商品染料.....	401	参考文献.....	410
6. 染料加工过程与设备.....	402		

1. 概述

经化学合成所获得的原染料 (crude dye), 多数为滤饼。它们是具有各种着色性能的化学物质, 含有水分、无机盐和有机杂质等, 需要通过加工后处理使其商品化、标准化, 才能应用于各种纺织品印染或其他物质的着色。商品染料的规格要长期保持一致, 各项指标如外观、细度、溶解性、含水量、pH 值、色光、强度、坚牢度、杂质含量等均需符合标准, 亦即符合厂家提供的样品、样本的标准。粉状及粒状染料还要规定粉尘飞扬性、粒度、润湿性、化学稳定性等。液状染料则需确定粘度范围、电介质、触变性、耐候性、抗干性、抗絮凝性、贮存性等。

商品染料的品质一是受原染料质量的制约, 二是受加工后处理的影响。没有符合要求的原染料难以加工成优良的商品染料。然而即使原染料符合要求, 加工后处理工艺技术不同, 所获得的商品染料的品质也会有很大差异。有时原染料存在的某些缺欠甚至可以通过加工后处理得到改善。

近年来印染界日益重视生产优质花色印染纺织物, 同时还朝着高效、节能、多品种、大生产、自控管理的方向发展; 采用电子测色、配色技术取代传统的目测、手工拼色。以上情况表明现代的商品染料不仅要求品质优良、色光纯正, 而且在批与批之间、桶与桶之间的各项指标均需达到标准。

此外, 染料用途不断扩大, 如功能染料 (functional dyestuff) 的迅速发展, 常需采用特殊加工方法才能满足用户使用水平。

商品染料正朝着多种剂型、加工工艺多样化、精细化发展, 当前发展迅速的剂型为颗粒状染料^[1]、液状染料^[2]。而节能、减少污染是当今重点。

染料可划分为水溶性染料和非水溶性染料。水溶性染料包括直接、酸性、碱性及阳离子、活性、媒介等染料, 这类染料在水中均有相当的溶解性, 但各品种之间也有很大区别。非水溶性染料包括还原、分散、硫化、冰染等染料, 这些染料并非绝对不溶于水, 只是溶解性很小。

由于各类染料性能的差异及所针对的印染纺织物不

同,所采取的加工后处理方法有很大区别。

按照中国标准规定:水溶性染料的筛分细度根据不同品种要求 60~100 目的残余物含量 $\leq 5\%$;非水溶性染料对粒子大小的要求严格,目前规定各品种粉体细度 $\geq 2\sim 4\mu\text{m}$ 的大颗粒不超过一定数量。这些规定对各生产厂而言实际是远远不够的。商品染料必定要符合用户的要求,如粒度分布应该相对集中,粒子过细也会产生不良后果。故此国内外生产厂家为提高质量有其具体的严格要求。

滤饼是各种染料加工后处理的起始原料,固含量高的滤饼常常能够有较好的效果,可减少杂质(包括电解质、有机物等)。改善合成工艺、强化过滤和洗涤效果,使固含量达到 50~60%是最理想的,一般滤饼中染料含量应不低于 30%左右。

2. 固状商品染料

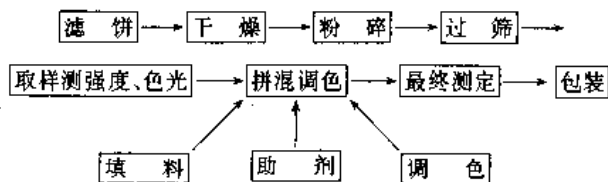
固状商品染料迄今为止仍是商品染料的主体。中国所生产的染料绝大部分是固状染料,西欧、美国和日本等国固状染料也占主导地位。对印染工厂和染料生产厂相对分散、存贮运输周期长、气候条件变化大的国家和地区,使用固状商品染料更为稳妥可靠。

2.1. 固状商品染料剂型

固状商品染料包括有粉剂、超细粉、细粉、可湿粉、颗粒剂和无粉尘粉剂。最先使用的剂型是粉剂和细粉剂。后来逐步发展了其他各种剂型,主要目的是改善印染效果、减少环境污染和提高产品质量。近期颗粒剂、无粉尘粉剂占有较大优势,后者是在粉剂拼混时添加适当的防尘剂。

2.2. 水溶性染料加工过程

水溶性染料加工过程如下:

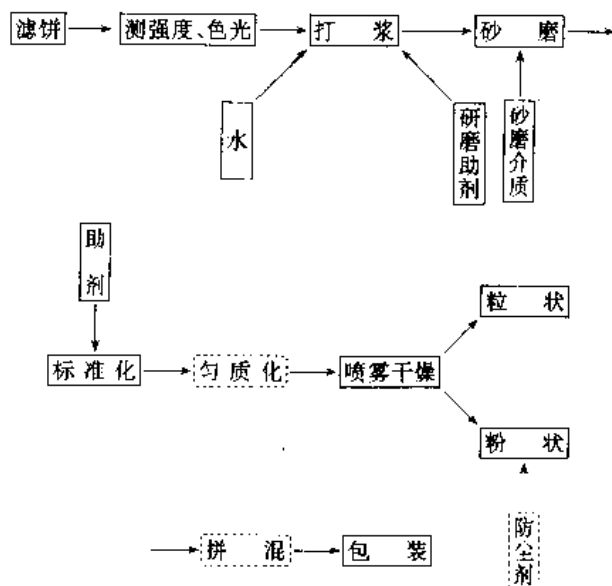


以上过程仅为一般过程简介,随着设备的先进化和剂型不同,过程也会有所改变。如选用喷雾干燥,则滤饼要经过加水打浆,而粉碎、过筛则可消除;如采用湿拼混,则原染料需打浆调整强度、色光,标准化后干燥。

2.3. 非水溶性染料加工过程

以下过程主要是加工分散染料和一部分还原染料的具有代表性的加工过程。各生产厂家根据自家的技术特色和品种的不同有多种变化,在设备的选择上也有较大

的区别。



匀质化目前只有部分染料和某些生产厂选用,是提高产品质量、使粒度匀化的新工艺。在标准化时补充助剂是为了调整强度,增加染料耐热稳定性。一般单色商品染料无需干拼混,但在拼黑、棕和其他杂色时则可添加干拼混或直接采用湿拼混。在加工无粉尘粉剂时可在喷雾干燥时喷入防尘剂。

染料加工近年来日趋精细化,现代生产厂的工艺流程以及应运而生的各种后处理设备仍在发展改进。

3. 液状商品染料

液状商品染料是近年在国际上发展迅速的一类剂型。国外主要生产染料的公司均不断增加液状染料产量及品种。无论分散、还原、冰染、硫化、直接、活性、酸性、阳离子及碱性、媒介等各类染料均有液状染料剂型的生产和开发,尤其自 80 年代以来其发展速度呈上升趋势。

过去尽管液状染料和固状染料相比有不少优点,如节能、得色率高、易溶解或分散、印染效果好和易于自动控制等。但曾经存在某些不足,如贮存稳定性差、耐高低温性差等等。这些缺点近来已得到改善。液状染料适用于印染业密集、设备先进的大型工厂(如欧、美、日等国家及地区);液状染料更适合于印花用。中国因印染工厂大多为中、小企业,绝大多数使用固状染料,但近来已有发展液状染料的趋势。

液状染料发展迅速的主要原因如下。

(1) 采取多种途径改善液状染料的贮存稳定性和提高液状染料的强度,贮存稳定期可达到 3~6 个月,采用的过程是提高染料纯度、增加染料溶解度(可溶性染料)、添加助剂、减少无机盐等。

(2) 印染工业自动化程度提高,花色品种的色光强

度采用电子配色和测色技术。

(3) 喷射印花及信息记录书写对液状染料提出新的要求。

3.1 稳定悬浮体液状染料

分散、还原、硫化、冰染等类液状染料均属稳定悬浮体液状染料。要达到稳定悬浮体状态的要求是：

(1) 染料粒度要求严格。根据不同类染料有明确要求，如分散染料细度应在 $2\mu\text{m}$ 左右，分布要适当。

(2) 妨碍保持良好分散状态的杂质（如有机物及无机盐）要维持在规定范围以下，以避免形成胶体或发生絮凝破乳现象。因此原染料的品质及加工粉碎状态符合要求是制备悬浮体液状染料的先决条件。

为保持悬浮体稳定性，除加入一定量的分散剂（阴离子或非离子分散剂）外，有时还须加入保护胶体，使悬浮体在水液中保持稳定。液状染料含水量必须保持恒定，才能维持色强度一致。而且水分的蒸发还会造成液体表面部分染料结块，因此必须加入润湿剂和防干剂，使染料粒子与水相互浸润，以防止水分蒸发。

国外液状分散染料近年发展较快，其使用的分散剂比粉状分散染料节省很多。

还原液状染料已有较长历史，美国生产、使用的还原染料大多数是液状染料，世界上使用量较大的、用于染牛仔服的靛蓝国外各生产厂均有液状产品。

液状冰染染料（包括色酚色基）国外主要生产厂家均有悬浮体液状产品，悬浮体硫化染料也是国外商品系列的一部分。

3.2 水溶性液状染料

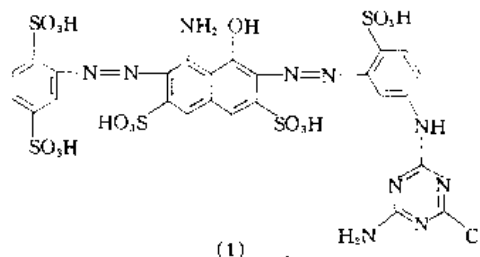
这种剂型的染料仍在不断发展，除适用于一般印花外，特别适用于连续染色印花、喷射染印、纸张染色及信息记录书写等诸方面用途。

水溶性液状染料的改进是提高染料浓度、降低液体的电解质含量（如 NaCl 、 Na_2SO_4 等）、脱除减少染料中的杂质（如焦状物、未反应中间体及副反应物等）。其主要办法有：将染料中阴离子基团（如磺酸基、羧酸基）的钠离子用溶解性能更好的金属离子（如锂、钾离子）或铵离子所取代；采用膜分离技术或离子交换剂降低电解质在染料中的含量；有时也采用有机胺化合物调整染料的溶解性^[3]；利用染料配伍性制备溶解性优良的混配型液状染料；有时也采用添加分散剂、润湿剂、溶剂提高染料剂型的稳定性。

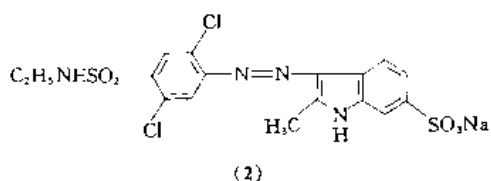
用溶解性能高的金属离子或铵离子代替传统的钠离子，制备水溶性更高的染料。这方面的研究和开发甚为活跃，方法有如下几种^[4~6]。

(1) 用亚硝酸锂代替亚硝酸钠进行重氮化。如合成染料(1)是用硫酸与 LiNO_2 处理重氮组分，与偶合组分

偶合，获得溶液用 LiOH 调节 pH 值至 7~8，加入 ϵ -己内酰胺即可。此法特点是无其他金属离子存在水中，有较优越的稳定性，并改进收率和质量。但 LiNO_2 、 LiOH 等价格贵，使用量大，故只能在特殊需要时才选用。

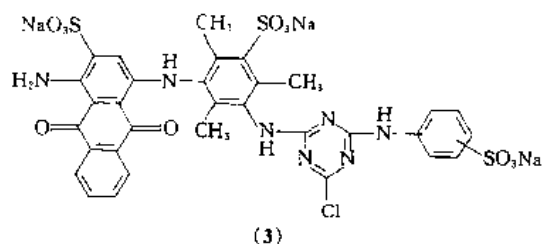


(2) 比较通用的方法是染料滤饼尽量除无机盐后加水制成浆液，用 LiOH 或 Li_2CO_3 置换部分钠离子，如对于染料(2)的处理。

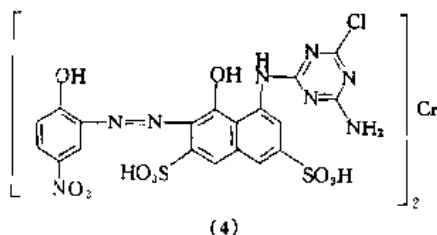


(2) 280g 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 40g、乙氧基油酸 ($N=50$) 100g 及水 580g 混合搅拌，得到贮存稳定的液体，适用于染色或印花。

(3) 用膜分离技术制备浓缩脱盐的染料液日益受到重视^[4]。例如下列活性染料(3)溶液通过膜分离使一部分水、电解质、低分子量有机杂质被排除，从而获得高染料含量、低电解质的浓染料液。原染料液在膜分离前或后使不溶成分由错流微滤器将其从染料液中滤出。该原染料液（含染料 10%、盐 1.5%、不溶物 0.2%）经错流微滤、膜分离得到 35% 的染料浓缩液，加入一些助剂，在 $-10\sim 40^\circ\text{C}$ 温度下可稳定贮存 9 个月以上。这样处理后的浓染料液可以用于印染工业。

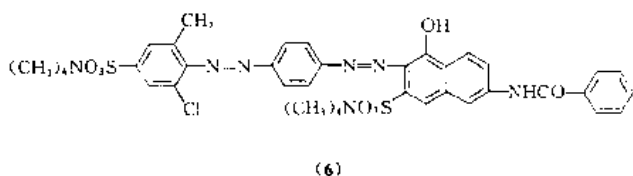
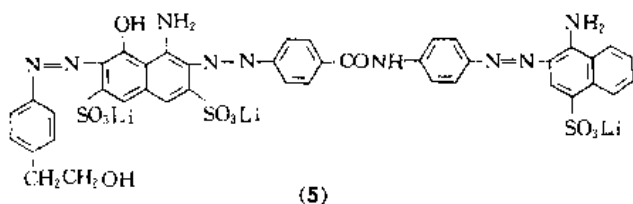


金属络合反应（活性）染料(4)溶液（K-Na 混合盐）通过膜分离获得浓溶液^[7]，其中含染料 24%、盐 $< 0.1\%$ 。



(4) 喷射印花和信息记录用的液状染料对溶解性能、粘度、色牢度等方面要求严格,特别是对染料液通常喷嘴需长期保持不被堵塞。

例如由染料(5)和CI直接红108(6)组成黑色液状染料^[9]。以2.6份染料(5)和0.4份(6)、15份二甘醇、15份*N*-甲基-2-吡咯烷酮、0.2份无水醋酸钠和66.8份水,在50℃下搅拌。溶液经过滤制成液状染料,贮存三个月仍保持良好质量。这样的液状染料可用于喷射印花及信息记录。



对喷射印花和信息记录以及书写用墨水的开发和改善其产品的文献研究方兴未艾。如选用溶剂^[9]、脂肪胺^[10]、锂盐^[11,12],脱除染料液中空气^[13],添加助剂和保护胶体、非离子表面活性剂等。当然膜分离也是这类染料液制备的常用手段^[14]。着重防止喷射印花喷嘴或信息记录喷嘴长期使用时的堵塞现象,并保持清晰的印花轮廓和良好的信息记录以及耐晒、耐湿牢度。

热转移印花所用的色墨是选择易升华的分散染料与树脂、溶剂混配^[15a]制成溶液,按所需的花样印制于纸基或合纤基的纸上,即成为热转移印花纸。

4. 硫化染料的各种剂型

硫化染料因其自身的特殊性能以及使用者对环境保护及印染发展开拓的需要,剂型正朝多样化的方向发展^[15b],特在本节专论。

硫化染料早期加工的剂型有膏状物^[16],即将硫化后的原染料不经过滤蒸发浓缩,加入硫化钠即生成膏状染料,如膏状CI硫化黑1,使用时不再加还原剂,可直接染色,最通用是反应物直接经滚筒干燥、拼混成商品粉粒状硫化染料。为提高染料的强度,将原染料用水稀释,通空气氧化使染料析出,经过滤、干燥、粉碎和拼混。这样生产的CI硫化黑1在中国称为双倍硫化黑。中国是生产和出口双倍硫化黑最多的国家。这些剂型在国际上仍在

使用,然而其他剂型如隐色体硫化染料、可溶性硫化染料、水悬浮液状染料、液状硫化染料在国际上已广为生产,普遍使用^[17]。

可溶性硫化染料是将硫化染料与焦亚硫酸钠共同反应,生成硫化染料的硫代磺酸盐,能直接溶解于水中,国外多数生产硫化染料的工厂均有此类产品。可溶性硫化染料虽经过酯化,但未经还原,可用作固状染料,也常配成液状硫化染料。

预还原硫化染料,又称隐色体硫化染料。采用还原剂使硫化染料被预还原或部分预还原为隐色体,能够溶解于水中。硫化熔融法制备硫化染料时可在硫化时加入还原剂,同时加入水助溶剂,也可在硫化染料溶解氧化过滤后,滤饼经打浆水稀释后与还原剂共热。采用的还原剂有硫氢化钠加氢氧化钠、还原酞加氢氧化钠以及其他非硫化物的还原剂等。

例如CI硫化蓝13^[18]溶于水,加热通空气氧化6h,使其氧化,经沉降、过滤。滤饼加入二乙二醇、水、50%氢氧化钠搅拌,80℃加热(在氮气保护的条件下进行还原),加葡萄糖反应25min,得到稳定的液体。

液状硫化染料、可溶性硫化染料、预还原硫化染料均可以液状染料销售。其差别是前者未经还原,后者已还原或部分还原为隐色体。在各国商品牌号中有极大区别,特别是在印染方法是完全不同的。前者相似于固状非水溶性硫化染料,后者仅需在印染过程中用氢氧化钠、葡萄糖及渗透剂补充,充分还原即可。液状硫化染料含染料量约为固状硫化染料的20~50%。

水分散体硫化染料^[19]是在硫化染料水溶液中加入助溶剂,加热氧化(90~92℃),在压力下反应3h,再通过膜分离(分子量界限800)。这样处理CI硫化蓝13,得到平均粒度2.4~5.1μm的染料分散液。

液状硫化染料在国外已占有总生产量的大部。中国也正在生产可溶性硫化染料,开发预还原染料,无疑将会逐渐扩大液状染料在中国硫化染料生产中的比重。

液状硫化染料有以下优越性:(1)避免印染厂环境污染,不采用硫化物还原和重铬酸钾氧化;(2)染色效果优良;(3)扩大织物使用范围,如特别适用于灯心绒。并且可用于棉-锦纶混纺、粘胶-锦纶混纺及腈纶-棉混纺等织物。液状染料液中需加入助溶剂、防冻剂、溶剂等。

5. 非水溶性染料加工后处理实例

非水溶性染料加工日趋精细化,使商品质量不断得到改进。

5.1. CI还原蓝4(还原蓝RSN)超细粉

中国吉林染料厂采用旋转喷雾器的方法生产还原蓝4超细粉^[20]。加工步骤如下。

(1) 原染料打浆 将规定数量的染料滤饼和适量助

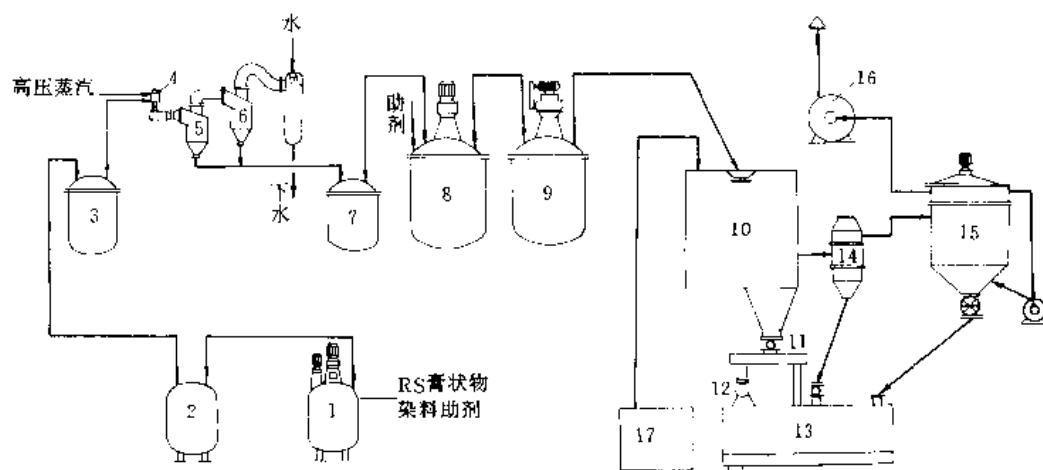


图1 CI还原蓝4加工工艺流程

- 1—打浆机；2—贮料罐；3—物料锅；4—细化器；5、6—旋风分离器；7—压料锅；8—调浆锅；
9—稀释锅；10—喷雾干燥器；11—卸料器；12—粉碎机；13—贮料箱；14—多管除尘器；
15—布袋除尘器；16—排风机；17—煤气炉

剂加入打浆锅内，用高速打浆机进行数小时的打浆。打浆机是由转子和定子组成，以960r/min的速度旋转，产生摩擦力、碰撞力和较强的剪切力，使染料溶液制成悬浮液。打浆后的悬浮液颗粒细度小于 $50\mu\text{m}$ 。此后，经过滤后移至贮料罐中，供气粉碎。

(2) 气流粉碎 染料悬浮液由贮料罐被压缩空气压入气流粉碎设备。该设备是由中间筒体和外筒体组成，染料液与高压蒸汽同时沿外筒侧面切线方向进入粉碎室，产生激烈的摩擦碰撞，使染料颗粒粉碎。当物料的扩散性能达到4~5级时停止粉碎。

(3) 染料悬浮液湿拼混 对粉碎好的染料悬浮液作打样分析。根据分析结果加入一定量的助剂和调色用的染料，加以搅拌进行湿拼混。搅拌为框式搅拌，转速为37r/min。拼混后的染料再进行打样分析，直至染料色光、强度合格为止。

(4) 染料液的干燥 染料悬浮液采用甩盘式喷雾干燥器干燥，悬浮液通过喷洒盘(7540r/min)的高速旋转喷成雾状，同时与230~250℃热空气瞬间接触，脱除水分成为粉状染料。

(5) 尾粉回收 尾气带走的部分染料经多管除尘器初步捕集后，再经过回转反吹布袋除尘器，使染料沿壁旋转落入卸料仓。

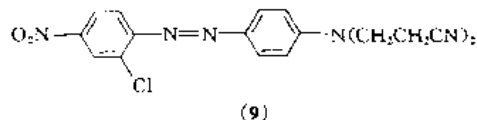
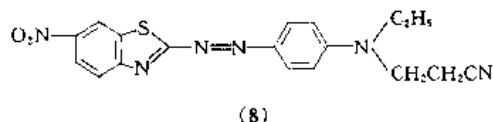
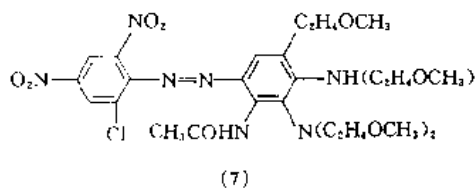
CI还原蓝4加工工艺流程如图1。

原染料及助剂加入打浆锅中打浆，然后到贮料罐，再压至物料锅，物料经细化器粉碎、旋风分离器分离后，到

压料锅压入调浆锅拼混，再贮存于稀释锅中供喷雾干燥。经粉碎后卸到贮料箱，即为成品染料。尾气带走的染料经多管除尘器捕集后再经布袋除尘器捕集，捕集下来的染料全部卸到贮料箱中，清净气体由排风机排入大气。

5.2 分散黑S-2B商品染料^[21]

分散染料的黑色是几种颜色的分散染料拼混而得的。分散黑S-2B是由CI分散蓝270(7)、CI分散红145(8)和CI分散橙44(9)拼混而成。是乌黑度好、色光纯正、热稳定性好、提升力优良的黑色染料。



将以上三种染料的原染料分别进行打浆、预分散及砂磨,需准确计算加入一定量的玻璃砂、水、原染料及分散剂搅拌成悬浮液,并在物料混合均匀后,调整悬浮液浓度,调整pH值,砂磨至分散性能4~5级。取样测强度,强度应在100~110范围,然后经计算补加分散剂,调整至强度100。如三种染料悬浮液经喷雾干燥后,再按比例进行拼混,称为干拼混;如直接将一种悬浮液按比例互混,称为湿拼混。而且进行喷雾干燥同样可制备粉状或颗粒状染料,本品因CI分散蓝270单独喷雾干燥至少需降低干燥温度30℃,否则影响热稳定性。故采用湿拼混可避免上述问题,湿拼混的操作必须严格控制各环节的分析检测和计量等关键。湿拼混悬浮液如加入保护胶体、防干剂、防腐剂等可成为液体的分散悬浮体染料,且可大大减少分散剂的使用量。

6. 染料加工过程与设备

6.1. 过滤与膜分离

近年来,国际上对于染料过滤的发展是:(1)向自动、大型化发展;(2)强化过滤效果,提高固含量;(3)采用合成材料滤布如聚酰胺、聚酯以及聚四氟乙烯等,加强洗涤效果,降低含盐量等,使滤饼质量更加有利于商品染料的制备。如聚丙烯压滤机的平板面积可达到4m²[22]。

被采用的过滤机有滤布行走式转鼓真空过滤机、橡胶带式过滤机、滤布行走式压滤机、加压密闭式自动卸料过滤机(用于过滤含有机溶剂液的反应液)、带压榨膜箱式全自动压滤机等。

中国目前采用板框压滤机尚属普遍,对各种新型过滤机已经生产或开发,如带橡胶隔膜压缩板的压滤机[23]等,但尚未普遍改进。

膜分离技术近期在染料脱盐、纯化、浓缩等方面的应用发展很快[24],对改善商品染料品质作用显著,且可降低能耗。可用于提高各类染料的纯度,制备性能更优良的液状、固状染料,这对喷射染色及信息记录用染料尤为重要。膜分离技术一般均在压力下进行,可分为反渗透膜、超滤膜、微孔过滤膜。反渗透膜、超滤膜是截留物体微粒的膜,截留尺寸0.0~10μm;还适用于染料悬浮液的浓缩纯化,如液状分散、还原、硫化悬浮体等。对水溶性染料如直接、活性、酸性、阳离子等则常选用分子量范围所适合的超滤膜。而反渗透膜几乎不适于染料应用。膜分离工艺主要是选择膜的规格、压力和截留范围的调整等。

膜分离技术是利用膜孔使分子量小的物质流出,而分子量大的物质被截留,从而使原有溶剂分成二部分,即被截留的浓染料和含低分子的稀液。这一操作是在压力下循环完成的。应该说明在进入膜分离前的染料液应先进行一般过滤,以免固态物堵塞膜材料。

膜材料有醋酸纤维、聚酰胺、聚砜、聚丙烯腈、聚酯

等。各种规格的膜材料按截留分子量范围而定。最近工业上生产纳滤膜[25],在渗透过程中截留率大于95%的最小分子约为1nm,其工艺是将染料液先行浓缩截留,然后透析进一步脱盐,透析时加入清水,通过加压透析使水、盐和小分子中间体渗透过膜,而脱盐浓染料液被膜截留,从而达到染料脱盐纯化浓缩的目的。

膜的型式有中空纤维管式、管式(多孔不锈钢管式玻璃纤维上涂高分子膜)、螺旋卷式、板框式等。

6.2. 干燥

由于各类染料的性质不同,应用的对象不同,其干燥的方法和设备也有很大的区别。

厢式干燥的投资费用低,适合于多品种、小批量水溶性染料的干燥,如用于品种多、数量小的酸性、直接、阳离子、碱性、反应(活性)等染料的生产。其缺点是劳动强度大、粉尘严重。

滚筒干燥适用于染料溶液、悬浮液、膏状物,常用于硫化、直接、酸性染料。可处理生产量较大的品种,如CI硫化黑1号、CI酸性黑1号等。滚筒干燥的热效率较高,但产品含湿量高。

耙式干燥在染料工业中使用也较多,劳动强度及粉尘均比厢式、滚筒干燥有所改善[26]。且集干燥及粉碎为一体,对多数膏状物适用性强。但不适于分散染料[27]和某些还原染料。这类干燥器有很多改进,如桨叶式干燥机[28],采用双轴相对运转,夹套加热,内设防结料板。桨叶片沿轴作径向排列,从楔尖到楔尾由窄到宽成一定角度,使物料在干燥过程中能上下翻动。主机出料端设有可移动的挡板,以保持连续操作时控制机内物料充满程度。用它来干燥靛蓝已取得较好效果,其生产能力比一般耙式干燥增加数倍。

(1) 喷雾干燥 喷雾干燥在染料加工领域发展很快[29],适合于热敏性染料,特别适用于分散、还原染料。经其干燥的染料物理性能良好,可获得流动性好的粉剂、颗粒剂和无粉尘粉剂。喷雾干燥按雾化方式分为气流式雾化器、压力式雾化器、旋转式雾化器。国际上染料加工常选用旋转式雾化器,其次是压力式雾化器,气流式雾化器很少使用。中国目前采用压力式雾化器较普遍,其次为气流式雾化器,旋转式雾化器也已使用,并正在发展中。

图2为压力式喷雾干燥流程。

中国自70年代采用压力式喷雾干燥制造染料粉剂及粒剂。始用于还原、分散染料,随后扩展到其他染料[31~33]。曾对喷嘴构造、材质、染液浓度等进行系统研究,并对空心球状颗粒剂生产参数选择做了大量工作,使中国的颗粒剂染料达到较高水平。

(2) 喷雾流化造粒[33~39] 喷雾干燥生成的粒子小,一般在200μm以下,而喷雾流化造粒结合两种技术,使产品由粉状或细粒变成0.3~4.0mm的颗粒,且比单纯

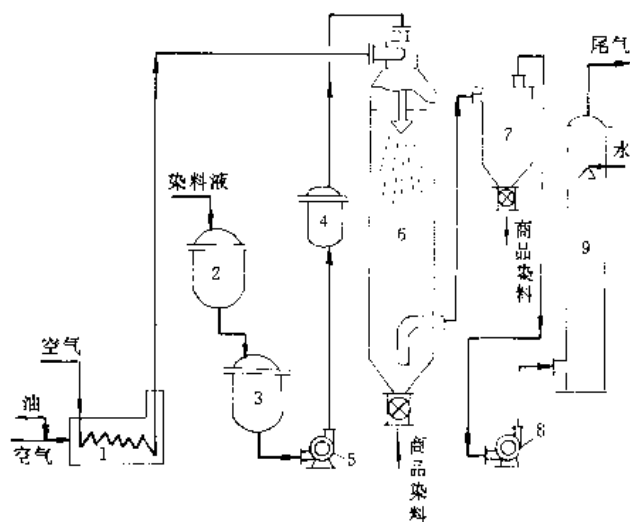


图2 压力式喷雾干燥流程图

- 1—热风炉；2—贮存罐；3—过滤罐；4—缓冲罐；
5—高压泵；6—造粒塔；7—旋风分离器；
8—引风机；9—水洗塔

喷雾干燥节省能源。中国已将此技术应用于生产CI酸性橙2、CI分散蓝79和某些活性染料品种。喷雾流化造粒干燥流程如图3。

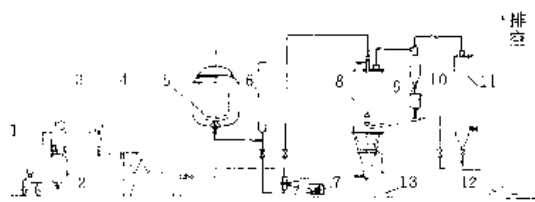


图3 喷雾流化造粒干燥

- 1—鼓风机；2—缓冲罐；3—转子流量计；4—电加热器；
5—浆料罐；6—玻璃计量罐；7—定量泵；
8—喷雾流化造粒干燥机；9—旋风除尘器；10—回粉装置；
11—布袋过滤器；12—空气压缩机；13—受料装置

(3) 旋转闪蒸干燥 旋转闪蒸干燥器是丹麦 Anhydro 公司于1983年推出的一种新型设备。中国已用于媒介染料干燥，获得良好效果^[40~43]。此类干燥设备适用于染料滤饼、高粘度液体，但对热敏性染料、分散染料不宜使用。

6.3 粉碎与研磨

只有生产固状染料才需粉碎，一般采用滚筒球磨粉碎、高速粉碎机等，大多用于粉碎箱式干燥、滚筒干燥后的物料。因近来常选用喷雾干燥、耙式干燥、闪蒸干燥、气流干燥，使干法粉碎的使用范围日益缩小。

湿法研磨^[44~50] 主要适用于非水溶性染料如还原、分散染料。有胶体磨、砂磨等，以砂磨效果好，故已普遍选用。原染料砂磨前常先进行预分散，使大颗粒减少，颗粒小于40 μm ，这样可增加砂磨时效和被砂磨染料的物理性能。一种预分散器是带夹套的搅拌釜，除中心锅式搅拌外，还在釜的一侧有涡轮搅拌器，即使物料从底部翻转向下，又经过涡轮的转子与定子之间高速旋转、碰击剪切达到粉碎目的。另一种预分散器是特殊结构的斜齿泵，由转子、壳体及筛板所组成，靠锯齿形的转子研磨物料，材质为耐磨合金。以上两种型式中国均已采用。砂磨有卧式、立式；立式又分敞口和密闭式系列。砂磨机的必备辅件是过滤装置，筛网孔径为0.3~0.5mm，浆料输送常采用螺杆泵。

砂磨介质是—定粒径的高耐磨惰性物质，如玻璃珠、天然砂、湿太华砂及陶瓷球等。要求破损率低、pH值在研磨过程中变化小。介质与浆料的重量比为(1~2):1，浆料固含量适当，温度控制在20~40℃。

选用的分散剂以易研磨物料为主，与染料性质有关，物料与分散剂比为1:(0.5~1)（按染料固体含量计）。研磨终点实际常采用滤纸点滴法测定，达到扩散性能为4~5级。更准确的方法是将华脱曼（Waterman）2号滤纸置于4号滤纸之上，使浆料在抽真空条件下过滤，浆料在一定的时间内通过滤纸即可认为合格。

中国使用的砂磨机大部为国产，已生产卧式、立式砂磨机，也有一定的进口设备。

砂磨后的浆料要加入耐热稳定好的扩散剂进行标准化。因此商品染料所用的扩散剂常常是由两种或两种以上扩散剂所组成。标准化后的浆料送往喷雾干燥。

有的工厂对某些产品在标准化后增加均质化处理。其主体设备为均质泵，使已标准化的浆料承受 $10^5 \sim 10^6 \text{ Pa}$ （数百至数千 lbf/in^2 ）的压力，使颗粒匀化稳定，提高染色效果。但因设备昂贵，多数工厂尚未采用。

6.4 拼混^[51~60]

拼混的目的是：(1)使染料标准化，每批之间均与标准近似；(2)生产拼色的花色品种如绿、棕、黑以及其他杂色或流行色等。故此有些商品染料是由两种或两种以上染料按比例拼混而成的。

(1) 干拼混 传统使用滚筒拼混机或菱形拼混机，后又采用气流混合器，以减少粉尘飞扬。

锥形混合器是现代染料工厂常选用的设备。它使被拼混的物料受到三个方向的交错翻转搅动：经螺旋搅拌器自身旋转（即自转）搅拌；搅拌轴沿器壁转动（即公转）；物料因自身重量，使被翻动移上的物料沿容器下落。锥形混合器有单臂式和双臂式，双臂式混合器又有对称与非对称之分。中国已生产各种型号的锥形混合器。

(2) 湿拼混 湿拼混是在液状和悬浮液形态时进

行拼混。它既可用于制备固状染料,又可用于配制液状染料。其优点是设备简单、无粉尘、物料混合均匀等。但为了控制各物料的配比,需精确快速测定各染料或助剂的数量、色光、强度,要现场快速监测。湿拼混的染料液管线必须专用,以避免干扰,如用悬浮液需达到均匀稳定。

7. 染料标准化

前面已多次涉及标准化的有关方面。染料商品一定是标准化的产品,标准化的操作贯穿于染料加工后处理的各环节,最终达到各项规定指标,符合该厂家的样本、样品所提供的性能。未达到规定指标的产品均为不合格品。世界染料商品有其通用的检测方法,并不断修定,如AATCC(美国纺织染色工作者协会)、ISO(国际标准化组织)等所公布的检测规范是染料界比较公认的。各国的标准机构也程度不同地制订了一些通用标准和商品染料标准,如前苏联、日本、德国等。中国由染料标准化中心负责此项工作,并制订了部分通用标准和商品染料标准。尽管如此,因染料品种多、商品更多,随着国际竞争和社会进步,染料商品用途日益扩展,故用户的要求常常是工厂制订标准的依据,实际上某厂某商品染料的标准常有工厂自行规定的标准,以其样品、样本说明书为根据,并加以保证。而通用检测标准则按照工厂所提供的方法进行。

固状染料如属于干拼混方法加工,其最终标准化大体是在干拼混部分调整。湿拼混制备固状染料则在湿拼混时调整。如制备颗粒剂、无粉尘剂则可能在干燥造粒或喷洒防尘剂后达到最终标准化。当然一切固状染料的含湿量必须在干燥过程中控制,而对热敏性染料而言,干燥参数(温度、时间、喷雾状态)也是能否达到标准的关键。液状染料则在湿拼混时最终调整。

为了竞争,市场上对某些质量优良的产品特别重视,而其标准除常见的规定外,尚有其内在指标,其使用性能和商品品质优于同类商品。

8. 染料加工用助剂

为改善商品质量、方便用户,加工用助剂种类正在逐渐增加。

(1) 填料 填料主要是用来调整染料强度。氯化钠、硫酸钠等无机盐类,多用于水溶性染料。对于非水溶性染料也采用某些助剂(填料型)调整强度,并兼有改善耐热稳定性作用。如某些低磺化度的木质素磺酸盐、低磺化度的芳烃甲醛缩合物。

(2) 稳定剂 有些染料如反应(活性)染料、溶菌素、预还原硫化染料等其贮存稳定性差,需加入某些稳定剂。如活性染料及溶菌素常选用尿素、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠。预还原硫化染料则在抗氧剂存在下密封保存。

(3) 防尘剂 为防止粉剂粉尘飞扬,常加入0.1~4%的防尘剂以抑制粉尘,改善生产和使用环境。常选用的防尘剂如下:

- 石油烃及其衍生物,如应用较早的 C_{12} 以上脂肪烃,作为酸性染料等的防尘剂;
- 芳香烃及其衍生物,如十二烷基苯、十氢萘等;
- 高级脂肪酸及酯类,如油酸丁酯、硬脂酸、十三烷基酯等,较广泛用于诸类染料,如活性染料;
- 聚氧乙烯型及聚氧乙烯氧丙烯嵌段聚合物非离子表面活性剂、磺化脂肪醇金属盐阴离子表面活性剂及某些阳离子表面活性剂等;
- 壬烷基苯基聚氧乙烯型表面活性剂等用于分散染料无粉尘粉剂。

防尘剂的发展趋势是从单一化合物改变为复配型,使其效果更好。同时为使防尘剂均匀混入染料(防尘剂数量占染料量其小,一般不易混匀),常将防尘剂与添加剂混合,再与染料混匀,这样可提高防尘效果,并避免局部异常状态。如中国防尘剂PD与分散剂MF(α -甲基萘磺酸甲醛缩合物)拼混制备成防尘剂PD-MF产品,要比单用前者效果好。防尘剂多种多样,是有针对性的产品,选用防尘剂以不影响染料使用性能为宜。

(4) 防霉剂 它多用于液状染料以防止霉坏变质,如在液状染料中常采用的木质素磺酸盐(含糖类)、糊精、天然物质保护胶体等,它们处于液体中容易发霉变质。当然,在固状染料如含有较多这些物质,也会逐渐改变质量。常用的杀菌防霉剂有苯甲酸钠以及其他抑菌类化合物等。

(5) 金属螯合剂 某些染料常含有Fe、Cu、Mg、Ca等无机盐类,会使染料在印染织物时色光变暗,影响染织物的品质,可在染料加工后处理时加入少量金属螯合剂使金属离子被螯合,不致参加印染工艺时的任何反应。常选用的金属螯合剂有EDTA、柠檬酸等,一般以能够使这些金属离子被螯合为准,用量极少。

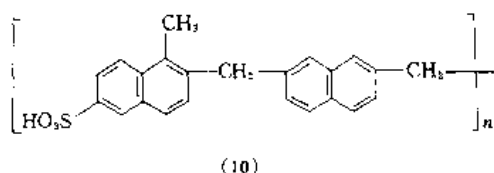
(6) 润湿剂 在粉状染料中添加少量润湿剂,可以加速润湿速度,使染料较均匀地进入染液,方便使用。常用的润湿剂如拉开粉、非离子表面活性剂等。

(7) 扩散剂 这是一类使用面广、发展迅速的加工助剂。重点用于分散、还原、冰染等类染料。对某些溶解性能差的水溶性染料也已应用。扩散剂大体有以下几类产品。

a. 萘磺酸甲醛缩合物 如扩散剂NNO、Tamol等多种牌号产品,中国已大量使用和生产。按甲醛与萘磺酸的分子比、缩合温度的不同,可产生不同性质、规格的产品,在使用时应注意选择。

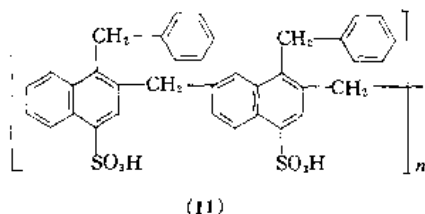
b. 萘系衍生物磺酸甲醛缩合物 如:

α -甲基萘(可能含少量 β -甲基萘)磺酸甲醛缩合物,其分子比为1:(0.6~0.7),通式为(10)。



中国产品称为扩散剂 MF。

α -萘基磺酸甲醛缩合物, 其分子比为 1 : (0.6~0.7), 通式为 (11)。



中国产品称为扩散剂 CNF。

萘衍生物磺酸甲醛缩合物用途广泛, 其耐热稳定性优于扩散剂 NNO。

c. 酚类磺酸甲醛缩合物 包括苯酚、萘酚衍生物, 它们的热稳定性好。因分子构造中既有磺酸基又有羟基, 亲水性增加, 加工时泡沫少。

d. 木质素磺酸盐系列扩散剂 这是被国际染料工业广泛选用的一类扩散剂。可分为亚硫酸纸浆废液产品和牛皮纸纸浆废液产品两类。前者为木质素磺酸盐; 后者为木质素, 需引入磺酸基。中国生产的 M-9 系列、加拿大里德公司等生产的木质素磺酸盐系列是亚硫酸纸浆回收加工的产品; 美国 Westvaco 公司的各种产品是由牛皮纸浆废液回收, 并引入磺酸基团的衍生物。

较理想的木质素磺酸盐扩散剂应具有以下性能: 热稳定性好、对偶氮染料还原性低、泡沫少、沾色低、磨效好、磨速快并能降低染料浆粘度等。其中研磨效果好和热稳定性优良之间很难两全, 故在研磨工艺中常加入磨效高的扩散剂, 以缩短研磨时间, 并获得良好的染料粒度。待研磨后再加入另一种耐热稳定性好的扩散剂进行拼混, 即可保持染料颗粒的耐热稳定性, 同时也使商品染料达到标准强度的目的。

木质素磺酸盐扩散剂对偶氮染料产生还原作用, 是由于其结构中的邻苯二酚及其他酚羟基的影响, 人们试图进行化学改性加以消除, 同时减少沾色性。

目前国际上根据不同用途常选用的木质素磺酸盐有美国牛皮纸浆回收改性的产品: Reax 83A、Reax 85A、Reax 95A、Polyfon H 等; 亚硫酸纸浆产品 Dynasperse A、Dynasperse B、Lignosol NSX-110、Lignosol FTA 和中国的 M-9 系列产品等。

e. 其他类型扩散剂 如磺化纤维素(中国产扩散剂 CS)、非离子表面活性剂等。

(8) 其他助剂 如助溶剂、保护胶体、防干剂等。

保护胶体如 ϵ -己内酰胺、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等。防干剂如乙二醇、二甘醇、丙二醇、甘油等。

在不断提高商品染料质量的趋势中, 染料加工所开拓选用的助剂已日新月异。各种合成纤维染色的需要是染料加工助剂扩展的主要原因; 其次染料工业本身使用范围的增加, 也使其助剂的改变和进一步配备成为必然的结果。

9. 染料加工后处理的技术进步

9.1. 节 能

染料加工消耗大量燃料、动力。其中染料干燥过程如何节能是染料生产厂的重大课题。如喷雾干燥的尾粉回收虽可节省电力一半以上, 成粒率也可从 80% 提高到 100%, 但喷雾干燥仍然是耗能和损失能源较多的干燥方法。因此流化干燥、喷雾流化干燥以及旋风闪蒸干燥等工艺以节能为目的之一被染料生产厂所重视。其次当细度要求不过于苛刻时, 非热敏性染料用改进的耙式真空干燥即可使干燥粉碎同时完成, 而且比原有的传统式耙式干燥成数倍节能, 增加生产能力, 减少占地面积。

液状染料的迅速发展是节能的一大突破。减少了干燥, 同时也减少了水溶性染料的粉碎、干拼混等一系列耗能工艺。

高浓度染料、高浓液状染料的出现改进了印染工艺, 为节能提供了必要条件。使用快速分散染料等新品种, 可减少印染时间, 采取冷溶散、小浴比、喷射染色等可增加产量, 使降低印染能耗的工艺成为可能。

然而染料加工后处理目前仍是耗费能量较大。这是因为染料竞争精益求精, 产品适销对路才能获得较好的效果。故在染料加工精细化的基础上进一步减少能源的消耗, 是当前国际上仍然不断寻求解决的重要目标之一。

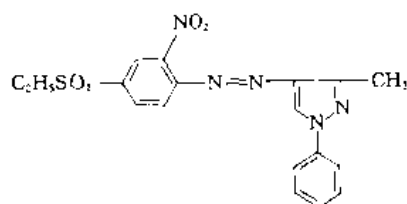
9.2. 偶氮分散染料的晶型转变

偶氮分散染料制造过程所生成的原染料, 可能是不同的晶体, 如 α 、 β 、 δ 等; 还有无定型体, 通称为 ϵ 型; 也可能是混合晶体。对于水溶性染料, 结晶虽然也很重要, 但主要是使其结晶粒度较大, 易于过滤除去夹杂在原染料的杂质, 减少含水量, 提高固含量, 易于清洗, 着重控制反应条件、pH 值等。然而对于偶氮分散染料, 其不同的晶型虽然结构相同, 但其理化性质如熔点、硬度、升华性、热稳定性、贮藏稳定性(有的晶型会在放置过程中转变为其他晶型)有较大差异。最终会影响印染织物的品质如色光、强度、着色饱和值等。

故偶氮分散染料除了要控制结晶过程以获得较纯染料外, 还要制备成稳定的晶型。早在 30 年代人们对还原染料的还原蓝 RS (CI 还原蓝 4) 的晶型研究, 发现还原蓝 RS 所以需要长时间研磨, 且不易磨细, 是因为其晶型为

针状, 而且硬度大。

分散染料的晶型研究始于 70 年代^[61], 贝特曼(W. Biedermann)将氨基吡啶黄(12)处理, 获得 4 种不同的晶型, 表现出不同的射线光衍射谱图, 以及无定型 ϵ 晶体。



(12)

其中 γ 、 δ 、 ϵ 3 种晶体在干燥和贮存期有转变为 α 、 β 型的现象。自此以后涉及分散染料晶型转变的专利文献发表甚多, 并已成为国际生产分散染料公司改善染料品质的措施之一。兹归纳如下。

(1) 反应液加热转晶 这是工业上常使用的方法。原染料在水溶液中加热使晶型转化。此法简单易行, 为工厂所乐于采纳。转晶情况见表 1。

(2) 用水加热时, 同时加入扩散剂转晶 与以上处理方法相似的过程, 有些原染料用水加热时, 同时加入扩散剂, 促进晶型的转化。加入扩散剂的转晶情况见表 2。

(3) 在有机溶剂-水溶液或有机溶剂中的转晶 偶氮分散染料在有机溶剂-水溶液或有机溶剂中的转晶因溶剂处理等原因较少在工业中应用, 一般仅在溶剂合成反应或为获取某种晶型特殊需要时使用。

溶剂 水混合处理时, 是直接反应介质中加部分溶剂并加热处理。在有机溶剂-水溶液或有机溶剂中的转晶情况见表 3。

此外, 原染料直接用有机溶剂处理, 如用苯、二甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺、醇类、酚类等加热处理, 可以获得所需的晶型。在工业上则以前几种方法更有价值。

偶氮分散染料经加工后处理转晶, 使成为稳定的理想晶型, 已成为这类染料常采用的提高染料品质的手段。稳定的晶型视染料不同而异。转晶的工艺选择在合成液、滤饼、分散预处理、砂磨等不同时期进行, 各工厂有其自身的诀窍。

表 1 反应液加热转晶

颜色	染料	温 度	晶型转变	参考文献
黄		90~95℃, 搅拌 5h	$\beta \rightarrow \alpha$	[62]
		90~95℃, 搅拌 3h	$\beta \rightarrow \alpha$	[63]
		升温数小时	热稳定晶型	[64]
红		热水处理	$\alpha \rightarrow \beta$	[65]
		90~95℃, 搅拌	$\beta \rightarrow \alpha$	[66]
		90~95℃, 搅拌	$\beta \rightarrow \alpha$	[67]
		90~95℃, 搅拌	$\beta \rightarrow \alpha$	[68]

续表

颜色	染料	温度	晶型转变	参考文献
蓝		在水中加热或重结晶	$\alpha \rightarrow \beta$	[69]
		60℃, 搅拌 2h	$\alpha \rightarrow \beta$	[70]
		80℃, 搅拌 2h	$\alpha \rightarrow \gamma$	[71]
		70~75℃, 搅拌 1h	$\alpha \rightarrow \beta$	[72]
		80℃, 搅拌 2h	$\alpha \rightarrow \beta$	[73]
		90℃, 搅拌 5h	$\alpha \rightarrow \beta$	[74]
		60℃以上	$\alpha \rightarrow \beta$	[75]

① 由 5,6-和 6,7-二氟苯并噻唑的混合物重氮化与偶合组分偶合的混合染料。

表 2 加入扩散剂转晶

颜色	染料	扩散剂及温度	晶型转变	参考文献
黄		蔡磺酸甲醛缩合物。加入 γ 晶种, 在 130℃ 下, 加热 1h, 染色竭染率 99%	γ 型	[76]
红		聚乙二醇烷基苯醚。在重氮化偶合过程加入 β 晶种	β 型	[77]

续表

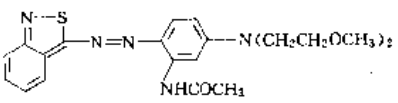
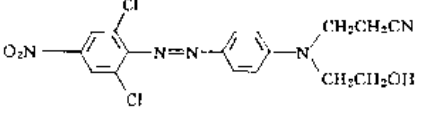
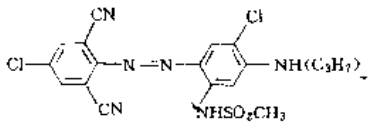
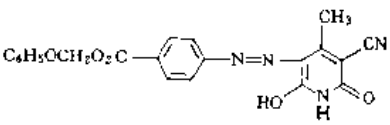
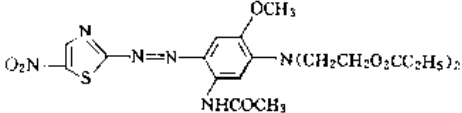
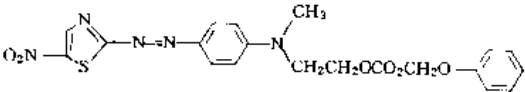
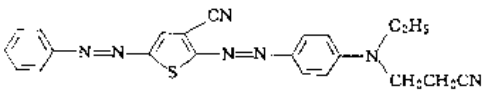
颜色	染料	扩散剂及温度	晶型转变	参考文献
红		木质素磺酸盐和环氧化松香酸水溶液, 于室温下砂磨 30min, 再在 80~85℃ 研磨	β 型	[78]
蓝		扩散剂水溶液, 80~95℃ 研磨	β 型	[79]
棕		聚乙二醇及聚乙二醇单硬脂酸酯, 加热	稳定晶型	[80]

表 3 在有机溶剂-水溶液或有机溶剂中的转晶

颜色	染料	溶液与温度	晶型转变	参考文献
黄		甲醇水溶液中常温或升温 8h	$\beta \rightarrow \gamma$	[81]
蓝		甲醇水溶液中 30℃ 搅拌 3h; 60℃ 搅拌 2h	$\beta \rightarrow \gamma$ $\beta \rightarrow \alpha$	[82, 83]
		甲醇水溶液 60℃ 搅拌 2h	$\beta \rightarrow \alpha$	[84]
		甲醇水溶液 40℃ 搅拌 7h	$\beta \rightarrow \gamma$	[85]

9.3. 混合染料的配伍与混合增效作用

阳离子染料的配伍值得重视, 它除与纤维亲和力大小有关外, 还与染料在纤维中的扩散速度有关。阳离子染料之间的相对配伍值以 K 表示^[86]。只有 K 值相同或接近的染料适合相互拼混, 如拼混不当极易产生染色不均的现象。阳离子染料深色(如藏青、黑等)品种大部分是

拼色品种。相容性差的阳离子染料拼用时常需在染色时加入适当的缓染剂。

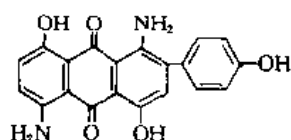
分散染料划分为高、中、低能型染料。即染色采用热融工艺时, 热融温度有很大差异, 国际上通常称为 S 型、SE 型、E 型, 在进行拼混时只有同属一种类型的染料相互拼混才能获得良好的效果, 否则会造成条花, 且降低 S 型染料的得色率。但在某种情况下 SE 型则可以相对与

其他类型混用,然而仍以同类型混用为上策。因此有 S 型三元色和 E 型三元色的商品推荐使用。

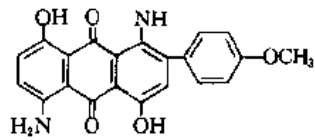
其他染料拼混也需注意。活性染料如采用不恰当的染料拼混,往往会产生染色不均匀、前后不一致等情况。选择染料拼混时要考虑染料的移染性、固色性能相一致。直接染料还要考虑各染料的直接性能情况等。

混合染料的增效与减效作用已被人们所重视,并在实际上采用。近期更有扩大使用的趋势。

CI 分散蓝 73 是由以下两种结构相似的染料 (13)、(14) 拼混而成。从熔点及 X 射线衍射谱图证明不形成混晶,在高温染色染涤纶织物时具有增效作用。

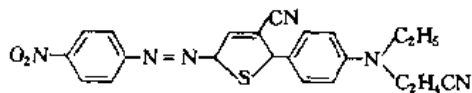


(13)

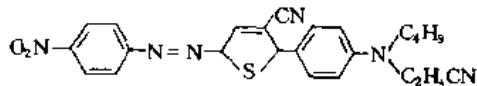


(14)

例如 (15) 与 (16) 混合物高温染涤纶织物强度为 140, 而单用 (12) 染色强度为 100^[87]。

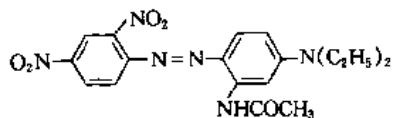


(15)

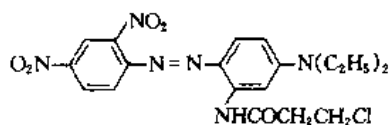


(16)

同样 1:1 比例的 (17) 和 (18) 染料混合物高温染色,其竭染率为 93.55%。而从 (17) 或 (18) 分别染色,其竭染率分别为 64.9%、69.37%^[88]。

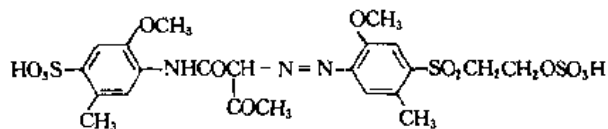


(17)

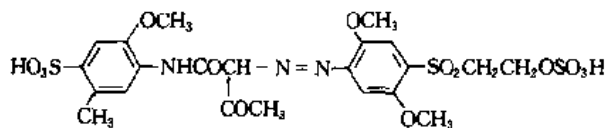


(18)

活性染料混合物选择适当也有增效作用^[89]。如 (19) 与 (20) 以 1:1 混合的染料,其染色深度为 0.916,而单独用 (19) 或 (20) 染色,其深度分别为 0.766 和 0.558。

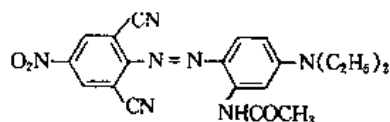


(19)

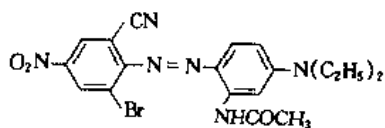


(20)

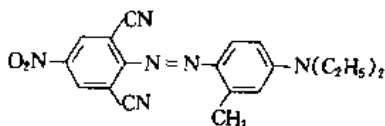
此外,有的混合染料还可以改善染色性能。CI 分散蓝 165 (21) 是一个色光艳亮的产品,但上染曲线不理想,如添加合适的染料混合后可以得到改善^[90]。如 (21)、(22)、(23) 以 10:12.1:7.2 混合,能获得优良的染色效果。



(21)

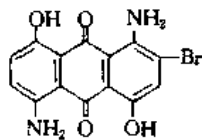


(22)

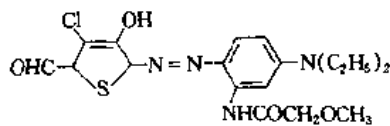


(23)

不同类型的混合染料,有的也可以产生良好效果^[91]。如 (24) 与 (25) 混合染色,色光纯蓝,牢度好,且有同色深浅效应 (tone in tone effects)。



(24)



(25)

混合染料的增效作用不仅能增加强度,且有可能提高色牢度、易研磨(对分散染料)、改善染色性能等效果。

9.4 增加水溶性染料的水溶性

用水溶解能力大于钠离子的金属离子或铵离子代替水溶性染料亲水基的钠离子,是近年国际上常见的方法。其目的不仅用于浓缩染料液,已适用于喷射染色和信息记录,同时也是获取快速溶解固状染料、改善冷溶解和小浴比染色等系列染料应用效果的方法。

这方面研究与开发十分活跃,已有阐述。

此外还有采取制备锂盐和膜分离脱去钠盐浓缩的联合工艺。

用锂、钾、铵盐取代钠盐以改进染料性能虽已取得良好效果,但其发展前景尚需根据市场的开拓和钾、锂盐成本等经济因素决定其工业化的速度。

锂盐固状染料近来也有工业化研究的报道,新工艺的开发尚需进一步工业化。

总之,尽管染料工业已发展到相当成熟的阶段,但染料加工后处理的科技进步以及工业装备的不断提高仍在发展。

参考文献

- [1] 陆维振、蒋惠仁,上海染料,(5),29(1991)。
- [2] 安部田 貞治,染料と薬品,1(37),24(1992)。
- [3] 公開特許公報,昭56—127655(1981),(住友化学工業株式会社);CA,96(6),36800。
- [4] DE OS 3623154(1986),Michno,Martin;CA,108(20),169161。
- [5] DE OS 3643462(1986),Petroli,Hans;CA,109(22),192089。
- [6] EP 287515(1987),Lacroix,Roger;CA,110(18),156106。
- [7] EP 288434(1987),Galli,Robert;CA,110(14),116593。
- [8] JP—Kokai 63218775(1988),Nagai,Kiyofumi;CA,110(16),137201。
- [9] JP—Kokai 05339532(1993),Oro,Takashi;CA,121(2),11962。
- [10] EP 547431,Dyllick,Brenzinger;CA,120(2),10526。
- [11] JP—Kokai 05230407(1993),Takimoto,Hiroshi;CA,120(8),79679。
- [12] JP—Kokai 05255625(1993),Hayashi,Hiroko;CA,120(12),137375。
- [13] JP—Kokai 05271589(1993),Yoshida,Yoshiharu;CA,120(16),194272。
- [14] JP—Kokai 0613628(1994),Kotani,Juniji;CA,121(22),257928。
- [15a] JP—Kokai 05169854(1993),Marata,Jukichi;CA,120(10),109671。
- [15b] Rudolf Klein,J.S.D.C.,98(4),(1982)。
- [16] 王纳廷、何振先,《染料工业》,193页,化学工业出版社,北京,1980年。
- [17] 李洪芝,染料工业,6(29),(1984)。
- [18] DE OS 3804700(1987),Domingo,Manuel Jose;CA,111(2),8841。
- [19] DE—OS 4004222(1989),Meszaros,Laszlo A.;CA,113(26),233347。
- [20] 吉林染料厂,“还原蓝 RSN 超细粉生产工艺过程”(未发表)。
- [21] 葛雨庭,染料工业,4(49),(1989)。
- [22] 刘广文,染料工业,2(48),(1993)。
- [23] 季淦贤,染料工业,5(52),(1989)。
- [24] 苏鹤洋,染料工业,3(45),(1992)。
- [25] 褚纯,上海染料,2(9),(1995)。
- [26] 上海染料十厂,染料工业,5(37),(1979)。
- [27] 杨新玮、张树声,《分散染料》,521~555页,化学工业出版社,北京,1989年。
- [28] 范晓顺,《第二届染料工业装备与工程技术研讨会论文汇编》,11页,中国化工学会染料学会,1991年。
- [29] 王喜忠,染料工业,2(43),(1981)。
- [30] 天津染化八厂、沈阳化工研究院,染料工业,2(4),(1976)。
- [31] 上海染料十厂,《染料喷雾造粒干燥》,1979年。
- [32] 刘伯仁,染料工业,3(44),(1983)。
- [33] 王喜成,《第二届染料工业装备与工程技术研讨会论文汇编》,47页,中国化工学会染料学会,1991年。
- [34] 刘桂华,“喷雾流化造粒”,1993年(未发表)。
- [35] DE—OS 3635313,Kaspar,Vaclav;CA,109(2),8012。
- [36] 刘桂华,染料工业,4(54),(1985)。
- [37] 王喜忠,染料工业,3(48),(1983)。
- [38] 薛玉水等,染料工业,2(55),(1993)。
- [39] Рашковал, Н. Б., Химическая промышленность, 7, 36~40(1979)。
- [40] 杨积学,《第二届染料工业装备与工程技术研讨会论文汇编》,47页,中国化工学会染料学会,1991年。
- [41] 丁才浦、王喜忠、高炎武,同[40],199页。
- [42] 鹏搏,染料情报(天津),1(38),(1991)。
- [43] 张兆群,《第二届染料工业装备及工程技术研讨会论文汇编》,33页,中国化工学会染料学会,1991年。
- [44] 郑华书等,染料工业,6(39),(1990)。
- [45] 高炎武,染料工业,3(53),(1984)。
- [46] 杜继德,染料工业,1(23),(1982)。
- [47] 范增君,染料工业,2(39),(1982)。
- [48] 吕敏,《第二届染料工业装备与工程技术研讨会论文汇编》,89页,中国化工学会染料学会,1991年。
- [49] 王永祺,同[48],154页。
- [50] 赵国俊,染料工业,1(64),(1987)。
- [51] 马宇,《第二届染料工业装备与工程技术研讨会论文汇编》,279页,中国化工学会染料学会,1991年。
- [52] 上海染料十厂,上海化工,4(25),(1976)。
- [53] 无锡染料厂,染料工业,4(32),(1978)。

- [54] 吉林染料厂,染料工业,4(38),(1976)。
- [55] 天津染化二厂,染料工业,6(12),(1976)。
- [56] 温州染料化工厂,染料工业,6(56),(1984)。
- [57] 王连顺,染料工业,4(56),(1989)。
- [58] 葛雨鑫,染料工业,4(48),(1989)。
- [59] 邱雄飞,染料工业,2(49),(1989)。
- [60] 郑敏秀,染料工业,6(51),(1992)。
- [61] Biedermann, W., *J. S. D. C.*, **87**, 105(1971)。
- [62] JP—Kokai 58149953(1983), (Mitsubishi Chemical Industries); *CA*, **100**(12), 87239。
- [63] JP Kokai 61171767(1986), Himeno, Kiyoshi; *CA*, **106**(18), 157955。
- [64] CS 264488(1989), Vyskocil, Frantisek; *CA*, **114**(8), 64252。
- [65] 沈永嘉、任维武,华东化工学院学报,12(1),53~60(1986); *CA*, **106**(12), 86133。
- [66] JP—Kokai 62158764(1987), Himeno, Kiyoshi; *CA*, **107**(24), 219141。
- [67] JP Kokai 62158763(1987), Himeno, Kiyoshi; *CA*, **107**(14), 219142。
- [68] JP—Kokai 63132970(1988), Himeno, Kiyoshi; *CA*, **109**(24), 212369。
- [69] DE OS 3321527(1983), Brandt, Horst; *CA*, **102**(10), 80284。
- [70] JP—Kokai 59168067(1984), (Gosei Senryo Gijutsu Kenkyu Kumini); *CA*, **102**(6), 47331。
- [71] JP Kokai 59168068(1984), (Gosei Senryo Gijutsu Kenkyu Kumini); *CA*, **102**(6), 47532。
- [72] EP 373525(1988), Tunada, Mituaki; *CA*, **113**(24), 213862。
- [73] JP—Kokai 59161462(1984), (Gosei Senryo Gijutsu Kenkyu Kumini); *CA*, **102**(4), 26571。
- [74] DE OS 3322301(1982), Narita, Yoshihiro; *CA*, **100**(18), 140816。
- [75] DE—OS 3834530(1988), Kruse, Hubert; *CA*, **113**(16), 134167。
- [76] DE OS 3246949(1981), Zirngibl, Ulrich; *CA*, **99**(22), 177491。
- [77] DD 248601(1985), Modrow, Hans, W.; *CA*, **109**(2), 8019。
- [78] DE—OS 3606379(1986), Brandt, Horst; *CA*, **108**(2), 7497。
- [79] DE—OS 3200969(1982), Brandt, Horst; *CA*, **99**(20), 159942。
- [80] DD 208477(1982), Noll, Bernd; *CA*, **101**(22), 193670。
- [81] JP—Kokai 5996168(1984), (Mitsubishi Chemical Industries); *CA*, **101**(18), 153476。
- [82] JP—Kokai 5911366(1984), (Gosei Senryo Gijutsu Kenkyu Kumini); *CA*, **101**(12), 92782。
- [83] JP Kokai 5911365(1984), (Gosei Senryo Gijutsu Kenkyu Kumini); *CA*, **101**(12), 92783。
- [84] JP Kokai 5938257(1984), (Mitsubishi Chemical Industries); *CA*, **101**(12), 92784。
- [85] JP—Kokai 5889554(1983), (Gosei Senryo Gijutsu Kenkyu Kumini); *CA*, **99**(26), 214139。
- [86] 上海毛麻公司试验室,染料工业,1(30),(1976)。
- [87] JP Kokai 6381169(1988), Kajikawa, Akira; *CA*, **110**(6), 40436。
- [88] CS 253231(1986), Prikryl, Josef; *CA*, **110**(16), 136913。
- [89] US 4746323(1986), Phillips, Thomas, S.; *CA*, **110**(12), 97165。
- [90] EP 555678, Buehler, Ulrich; *CA*, **120**(12), 136998。
- [91] EP 561215, Lange, Arno; *CA*, **121**(2), 11673。

rebeng

热 泵 Heat Pumps

郑丹星 北京化工大学化学工程系

1.	概述	413	3.3.1.	新的工质对	422
1.1.	分类	413	3.3.2.	新的循环	422
1.2.	工作方式	414	3.3.3.	应用	423
1.3.	升温幅度	414	4.	化学式热泵	424
1.4.	历史与现状	414	4.1.	基本原理和分类	424
2.	机械式热泵	415	4.2.	反应类化学式热泵	424
2.1.	基本原理	415	4.2.1.	以水为气相工质的体系	424
2.1.1.	蒸汽压缩热泵循环	415	4.2.2.	以氨为气相工质的体系	425
2.1.2.	性能指标	416	4.2.3.	以醇为气相工质的体系	426
2.2.	压缩机	416	4.3.	吸附式热泵	427
2.3.	驱动方法	418	4.3.1.	原理	427
2.3.1.	电力驱动	418	4.3.2.	构成	428
2.3.2.	引擎驱动	418	4.3.3.	特性	428
2.3.3.	两种驱动方式的比较	418	4.4.	金属氢化物热泵	429
2.4.	应用与开发	419	4.4.1.	金属氢化物	429
3.	吸收式热泵	419	4.4.2.	构成	430
3.1.	基本原理和分类	420	4.4.3.	特性	431
3.1.1.	第一类吸收式热泵	420	5.	发展前景	431
3.1.2.	第二类吸收式热泵	420	参考文献	431	
3.2.	能量特性	421	基本参考文献	432	
3.3.	应用与开发	422			

1. 概 述

消耗机械能、热能等外部能量,将热能由低温处传输到高温处的装置称作热泵。通常狭义地将以低温侧的制冷效果为目的的这种装置称作制冷机,而将以高温侧的制热效果为目的的称作热泵。热泵与制冷机的工作原理相似(见制冷)。

1.1. 分 类

根据热泵的工作原理以及构成的不同,可以将热泵分成机械式、蒸汽喷射式、化学式(其中包括吸收式等形

式)以及热电式等,如表1所示。除了机械式、蒸汽喷射式和吸收式热泵以外,多数仍处在研究开发阶段。每种类型的热泵都有独自的特点,例如动力源的形态、能量转化效率、输出热量的温度、结构形式以及运行特性等等。

此外,根据热泵工质与应用系统的联系情况又可以分作闭式循环热泵、半开式循环热泵和开式循环热泵三种。闭式循环,即热泵工质与传递热泵输入输出热量的二次热媒体是分别的介质。如图1a所示,两种介质通过换热面传递热量。而半开式循环的吸热侧或放热侧中至少有一侧,两者仍是分别的介质。图1b给出的例子是在放热侧,工质与二次热媒体被分开。图1c是开式循环的示

表 1 热泵的分类

种 类	驱动能源的形态	内部原理	实 例
机械式	电能或化学能 (电动机、引擎)	蒸汽压缩/节流	往复式、螺杆式和离心式热泵
蒸汽喷射式	流体的动能	节流	蒸汽喷射式热泵
化学式 (广义)	热能或化学能	化学反应 (狭义)	水合、加氢、异构等 反应构成的热泵
		吸附/ 脱附过程	氧化硅/水、活性炭/ 水等吸附式热泵
		吸收/ 解吸过程	溴化锂/水、氨/水等 吸收式热泵
热电式	电能	热电现象	电子式热泵

意,表示开式循环不需要二次热媒体,热泵工质直接介入传输热量。

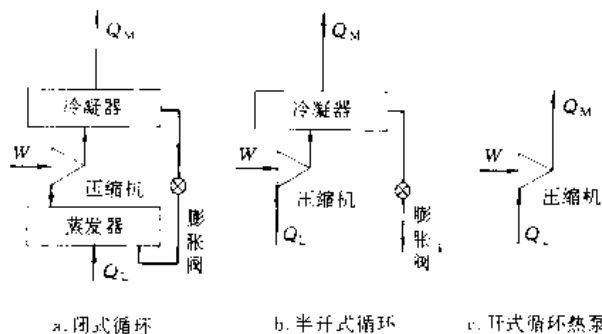


图 1 二种循环形式的热泵

1.2. 工作方式

通常,一个以热能驱动的热泵(包括燃烧化石燃料驱动)的热源至少有高温(T_H)、中温(T_M)和低温(T_L)三种。而以其他能源驱动的热泵,至少有两个温位的热源。因热源的作用不同,热泵主要以三种工作方式运行。

(1) 制热 (heat pumping) 方式 如图 2 所示,热能驱动的热泵以高温 T_H 热源驱动,利用温度 T_M 较之为低的情况下,不仅从“有偿”的高温热源,而且从低温 T_L 热源(通常是“无偿”的大气或余热、废热)吸取热量,以致可能更有效地利用高温热量。以制热为目的工作的热泵又称作第一类热泵。它的驱动热源温度是系统中最高的。

以制热方式工作的电力驱动热泵提升低温 T_L 的热量效果在于,它向外界提供了比直接耗电所能获得更多的 T_M 温度的热量。

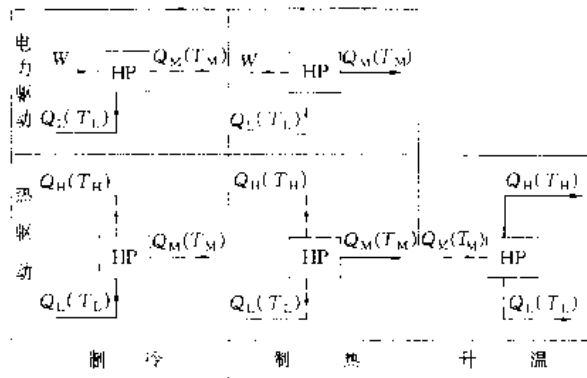


图 2 热泵的三种工作方式

(2) 制冷 (refrigeration) 方式 制冷方式是与制热方式理论上相似的循环,只不过是以获得低温 T_L 侧的冷效果为目的。

(3) 升温 (temperature boosting) 方式 这种方式仅有热能驱动的热泵可以实现。此时,热泵利用 T_M 与 T_L 之间的温差作动力,以消耗一部分中温热源的热量为代价,将另一部分中温热源的热量转换到高温 T_H 去。

以升温方式工作的热泵又称作第二类热泵。

机械式和化学式的热泵常用于上述各种运行方式,蒸汽喷射式主要用于制冷。

图 3 以热泵系统为中心,表示了整个热泵利用系统的构成方式。选择适宜的热源,设置蓄热(冷)系统对改善热泵的运行效率与经济性是十分重要的。

1.3. 升温幅度

在制热与升温操作中,热泵欲利用的输出热量端(较高温度)与汲取热量端(较低温度)之间的温差称作热泵的升温幅度。

热泵的升温幅度受其循环方式和工质种类的限制。图 4 以吸热端温度与排热端温度的温差为坐标,给出了几种热泵系统的升温幅度^[1]。一般,无论是以制热方式(下半部的点)操作,还是升温方式(上半部的点)操作,吸收式热泵的升温幅度均高于以同样方式工作的机械式热泵。

1.4. 历史与现状

热泵概念最早是由 Thomson 和 Kelvin 提出的^[2]。其后,19 世纪法国人 Carre 提出氨水吸收式热泵的专利,在德国人 Linde 开发成功压缩式热泵以后^[3],各种形式的热泵被用于制冰、空调、结晶浓缩、海水淡化和溶液蒸馏等领域。第二次世界大战以后,石油廉价致使人们一段时期内放慢了开发热泵技术的速度。70 年代的石油危机又唤醒人们重新认识有效利用能源的意义,才使其发展速度重新加快。今天,从民用的数千瓦热泵到工业用的数百万瓦热泵均已进入实用化阶段。

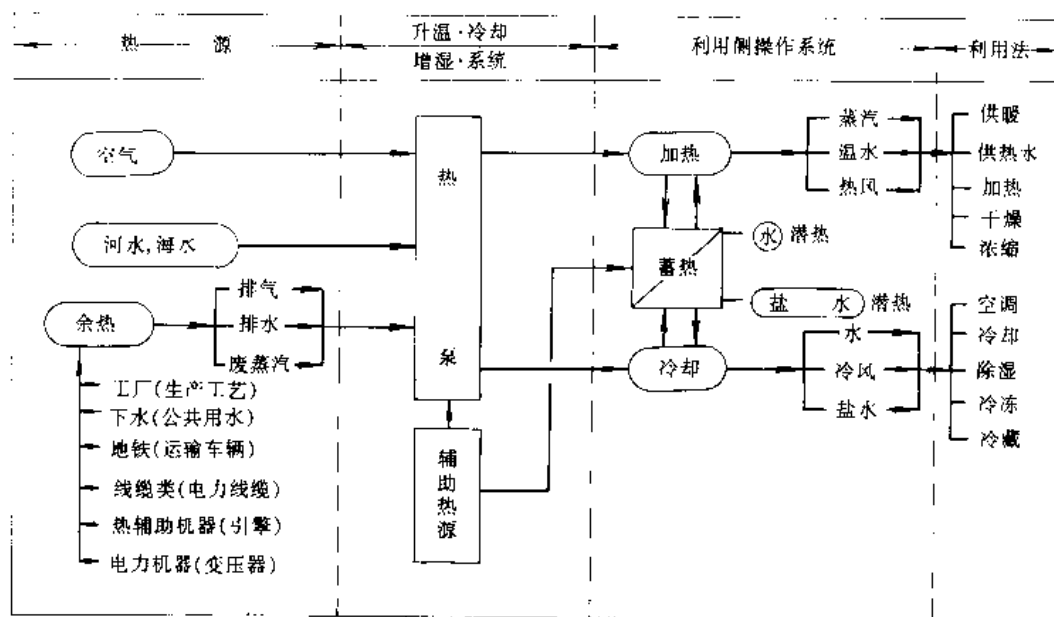


图3 热泵利用系统的构成

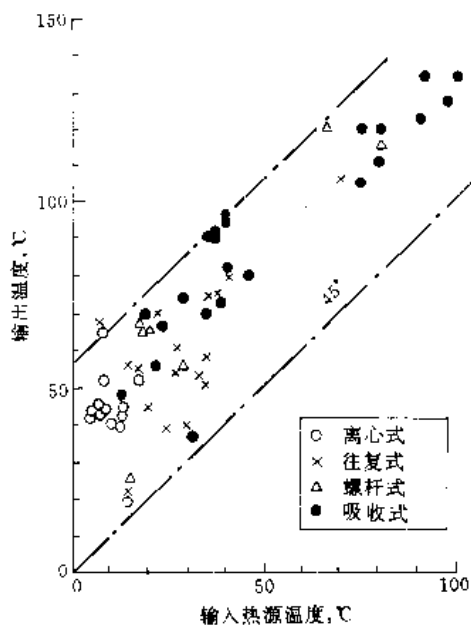


图4 几种热泵系统的升温幅度

确切地说,热泵技术是一种有效的能量利用技术。它将以往的工业和民用余热、大气和江河中蓄存的热资源以及地热和太阳能等热资源更为有效地转变到人类需要利用的温位,减少了一次能源的消耗。因此国际能量机构(international energy agency IEA),在1980年5月的“能源研究开发战略报告”中,将热泵技术的开发与普及列于各种节能技术之首位^[4]。

80年代以来,人们愈加致力于热泵技术的全面开

发^[5~11]。例如,人们力图使热泵有可能采用更多样化的能源作动力(包括余热和再生能源等等);使其具有更大的温升幅度和更宽的温度工作范围;使其供热或供冷的时间不仅可以是连续的,而且可以是间断的(例如昼夜变化);使其能量利用效率更高等等。另外,压缩式热泵长期以来惯用的氯氟烃工质对大气臭氧层的破坏和温室效应的问题日益严重,迫使人们加紧开发新的替代工质。

热泵技术的需求不仅在于传统的民用供冷、供热事业的发展,而且在于各种过程工业的发展^[12,13]。一般,产业用能在社会总能耗中占有很大的比例。在许多国家(特别是发展中国家),产业部门的能耗占50%以上。而占产业用能80%以上的行业,如冶金、化学、石油、造纸等产业部门更是急迫需要热泵技术来提高用能水平。当前,中国的能源利用水平还很低,人们期望着能有更多的手段以更小的能源消耗、更少的环境污染去创造更多的产品^[14~16]。可以相信,热泵技术的日益开发与应用将会为人类文明的发展做出贡献。

2. 机械式热泵

机械式热泵是以机械能驱动,对某种工质进行压缩和节流,利用其在不同压力下蒸发过程和冷凝过程的热效应而构成的热泵。

2.1. 基本原理

2.1.1. 蒸气压缩热泵循环

图5是压缩式热泵的循环系统构成示意图。主要由压缩机、冷凝器、膨胀机(或膨胀阀)、蒸发器以及连接

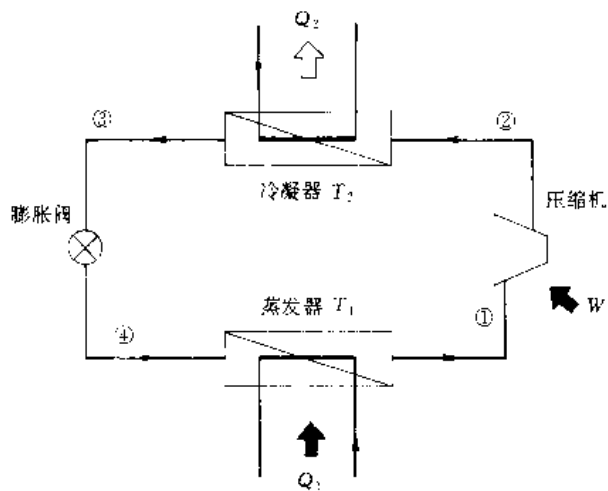


图 5 电动热泵的构成示意图

管路组成。核心单元是压缩机。压缩机的驱动设备，可以是电动机、引擎（燃油或燃气）或蒸汽机^[17]。

热泵工质从低温热源吸收热量而气化，压缩将使其温度升高。工质蒸气在较高的温度下冷凝而释放出冷凝潜热。液态工质经过节流减压后，再去低温热源气化，形成蒸气压缩热泵的基本循环过程。这一过程既具有对低温侧的冷却（制冷）效果，也具有对高温侧的加热（制热）机能。

在图 5 中，工质在较低压力（ p_1 ）下的蒸发器中从低温热源（ T_1 ）吸取热量（ Q_1 ）而蒸发。气态工质经压缩机压缩，接受轴功（ W ）而升压（ $p_1 \rightarrow p_2$ ）、升温（ $T_1 \rightarrow T_2$ ），在冷凝器中冷凝液化，向高温热源（ T_2 ）释放热量（ Q_2 ）。当液态工质通过节流阀减压膨胀（ $p_2 \rightarrow p_1$ ）时，将会降温（ $T_2 \rightarrow T_1$ ）且有部分气化发生，再进入蒸发器吸取低温热源的热量蒸发，从而形成热泵循环。将此循环过程以压力与焓的关系表述，可有图 6 的结果。

2.1.2. 性能指标

机械式热泵的能量利用水平通常以性能系数 COP (coefficient of performance) 来衡量。性能系数定义为热泵出力与能耗的比值。参考图 6，以制热为目的热泵的性能系数为

$$\text{COP}_H = Q_2 / W \quad (1)$$

而根据循环中的能量平衡关系（ $Q_2 = Q_1 + W$ ）

$$\text{COP}_H = 1 + Q_1 / W \quad (2)$$

实际应用中的 COP_H 值因热泵的特性而异，一般在 3~6 的范围内。同样，可有以制冷为目的性能系数

$$\text{COP}_R = Q_1 / W \quad (3)$$

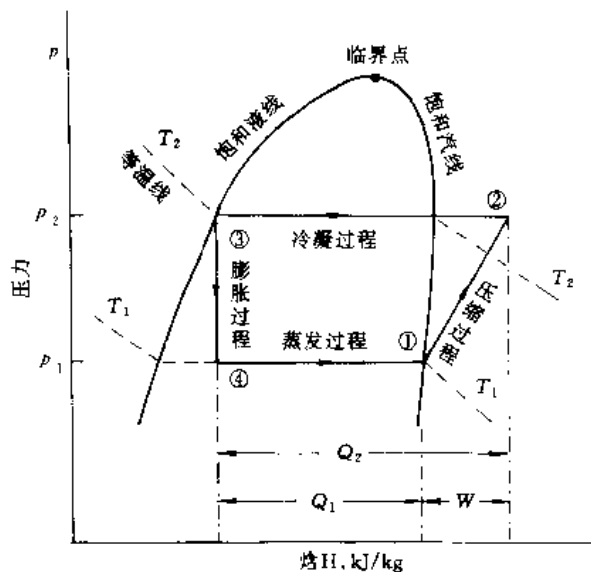


图 6 热泵循环在压焓图上的表示

为了与其他形式的热泵比较能量利用效果的差异，通常又以热泵的一次能源利用率的概念来评价电动式热泵。如将一次能耗比记为 PER (primary energy consumption)，则 PER 与 COP 的关系为

$$\text{PER} = \eta \cdot \text{COP}_H \quad (4)$$

式中 η ——包括送电损失在内的发电效率。

2.2. 压缩机

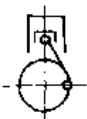

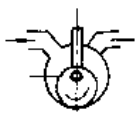

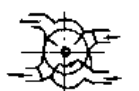


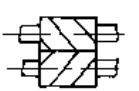
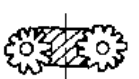


机械式热泵的常用压缩机主要是活塞式、螺杆式和离心式（透平）三种。实际应用中的种类更多。表 2 给出了各类机械式热泵用压缩机的分类性能和主要用途。它不仅限于空调，还包括各种产业的应用。这些压缩机中，以氨为工质时多用往复型开式压缩机和罗茨型开式压缩机（升温器）。以氟利昂为工质时除了罗茨式的都可以用。

活塞式热泵大量地用作民用热泵式空调和组合式空调机组，而且多为中小型机组。这类机组用于工业过程时，需要根据用途选定工质。空气和水通常被用作活塞式热泵的热源，选择适当的工质，可以将这种热泵用于较低的温度范围。

螺杆式热泵机组的输出加热负荷可以达到 400~41800 MJ/h (100~10000 Mcal/h) 的水平。在工业上，螺杆式压缩机构成的热泵系统广泛用于各种干燥、蒸馏、浓缩过程。

图 7 是采用离心式压缩机的热泵机组结构示意图。其压缩机的主要部件是叶轮。被压缩气体由叶轮中间吸入，从高速旋转的机轴获得动能，离开叶轮后，气体在扩散器处将动能转变为静压能。同样功率下，与其他机种相

表 2 机械式热泵的压缩机种类

分 类	形 态	密闭形式	容量范围, kW	主 要 用 途
往 复 式	活 塞 式 	开放	0.4~120	冷冻, 空调, 热泵, 小型空调
		半密闭	0.75~45	冷冻, 空调, 热泵
		全密闭	0.1~7.5	冷冻, 空调
	斜 盘 式 	开放	0.75~2.2	小型空调
旋 转 式	滚 动 活 塞 式 	开放	0.75~2.2 3.7~37	小型空调 冷冻, 空调, 热泵
		全密闭	0.1~5.5	冷冻, 空调
	滑 片 式 	开放	0.75~2.2	空调
		全密闭	0.6~5.5	冷冻, 空调
		开放	0.75~2.2	小型空调
	罗 茨 式 	开放	3.7~37	冷冻, 蒸汽再压缩 (VRC) 升温器
	涡 旋 式 	开放	0.75~2.2	小型空调
		全密闭	2.2~5.5	空调
螺 杆 式	双 轴 式 	开放	0.75~2.2 3.7~860	小型空调
		全密闭	55~300	冷冻, 空调, 热泵
	单 轴 式 	开放	55~150	
离 心 式		密闭	100~6000	冷冻, 空调, 热泵, 小型空调, VRC
		开放		
喷 射 式				VRC

比离心式压缩机具有体积小、重量轻等优点。离心式压缩机的功率一般比较大, 在大功率的制冷机以及工业用蒸发、浓缩过程等方面广泛应用。

离心式压缩机的单级压缩比一般比较小, 当需要较

大的压缩比时, 常采用多级叶轮结构的离心机组。此外, 离心式机组在流量特性上, 具有压头与流率的适宜操作范围, 偏离这个范围, 机组的效率将大大降低。图 8 表示了几种压缩机的体积流量与压比的关系。

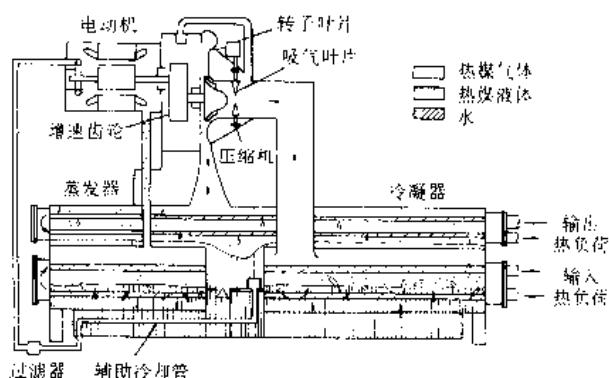


图7 采用离心压缩机的热泵

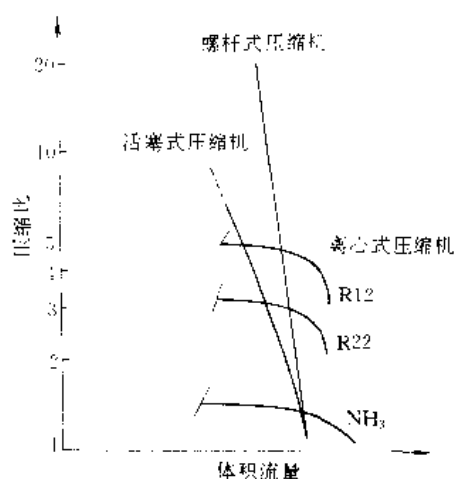


图8 压缩比与体积流量的关系

2.3. 驱动方法

2.3.1. 电力驱动

电力驱动的热泵，通常价格低，设置面积小，可以长时间运行而不必维修，而且可采用变频调节的方式来控

制机组的负荷。电力驱动的热泵虽然可以达到节省热能的目的，但是需要增加新的电力消耗。因此必须结合电价，综合评价电力驱动热泵的经济性。

2.3.2. 引擎驱动

引擎驱动热泵的优点是：

(1) 由于可以回收引擎排热，综合热效应可达136~162%；

(2) 通过控制引擎转数来控制压缩机负荷，可以在较宽负荷范围内工作；

(3) 仅是泵和风扇需用少量的电，所以适用于电力紧张的情况。

此外，也有不少技术上的问题需要注意。例如，需要进一步降低较高的初投资和维修费用，进一步降低燃烧排烟中 NO_x 和 SO_x 的排放量等。

2.3.3. 两种驱动方式的比较

首先电力驱动与引擎驱动的热泵在容量的适宜工作范围上有很大的区别，图9表示了往复式热泵、螺杆式热泵和离心式热泵在分别以电力（下侧横坐标）和引擎（上侧横坐标）驱动时的功率范围。

石油危机以来，节省能源和调整能源构成（减少对化石燃料的单一需求）使得电力价格在许多国家相对下降，为采用电力驱动的热泵创造了条件。

引擎驱动的热泵无非是将电力驱动热泵上的电机更换成燃烧柴油、煤油或重油的引擎。除了能源不同以外，引擎的采用使这类热泵具有更多的设备和运行上的特点和问题。

图10对两种驱动方式分别在制热和制冷的情况下的用能效率作了比较。从一次能源利用率的角度分析，引擎燃烧产生的热能仅有1/3转变成动力，剩下的2/3几乎都随冷却水和排烟废弃了，无法有效利用。通常，引擎的冷却排水可达80~85℃，排烟可达500~650℃。显

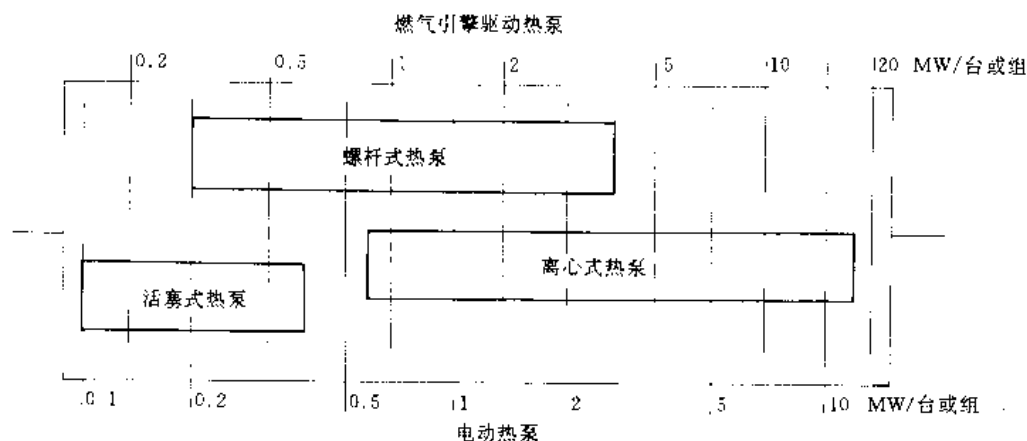


图9 热泵以电力或引擎驱动时的功率范围

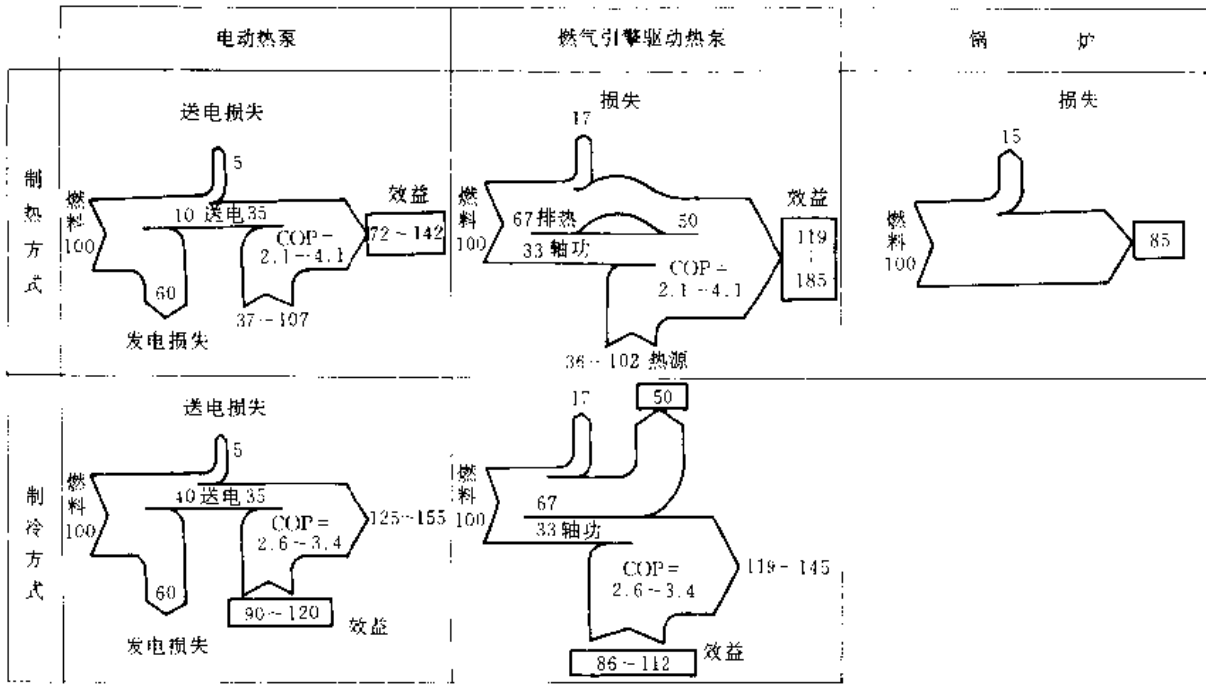


图 10 电力或引擎驱动时的热泵效率比较

然这部分热能是否可以综合利用，就成为引擎驱动的热泵能否普遍用于各种产业的关键。进入 90 年代，人们已开发出以引擎余热为动力的吸收式制冷机组^[18]。

2.4 应用与开发

机械式热泵的种类不同性能也不同，而其应用场合，无论是民用还是工业应用情况又是千差万别。根据应用场合所要求的工作温度范围、流体的特性以及系统的构成等等具体情况，适当地选择压缩机的形式才能获得好的效益。

实际应用中的机械式热泵的性能系数在 3~6 的范围内，升温幅度多在 20~50 之间。特别是以潜热作为热源的蒸气再压缩式系统的节能效果更显著。一般，机械式热泵可节能 20~90%。在过程工业中使用的热泵，其能源不同（是用油、气还是电力或其他能源）对系统的节能效果影响很大。此外，如果热泵系统与蓄热、蓄“冷”技术结合规划，可以减少初投资和运行费用等，因而可以进一步提高系统的综合经济效益。除了节能以外，热泵的应用往往可以改善产品的质量，提高生产效率，还可减少余热和废弃物的排放，以利生态环境的保护。

80 年代后期以来，为了使热泵技术获得更广泛的应用，人们一直在致力于开发性能更优异的机械式热泵^[19]。图 11 是其循环原理（温度-熵图），如采用 HCFC-123/HFC-134a 混合工质，其能耗大为降低。使系统的性能系数 COP 可以达到 8 左右，大约是常规系统的两倍，可以用于区域供暖和过程加热等。

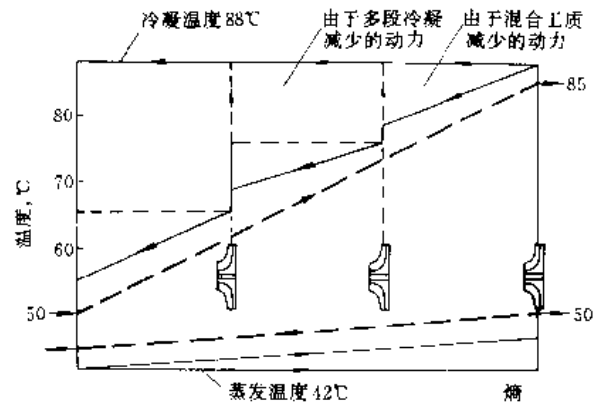


图 11 高效离心式热泵的循环原理（温度-熵图）

另一种新型推力对消螺杆式热泵的系统流程可以回收 50~95℃ 的工业余热，输出约 150℃ 的高温热能，用于各种蒸馏、干燥和浓缩等过程。它的工质是三氟代乙醇/水。新型的螺杆机构大大降低了压缩过程的摩擦损耗。另外利用膨胀机回收动力，系统的 COP 可以达到 5 左右。

开发中的机械式热泵的共同特征在于不使用对环境有破坏作用的氟氯烃，采用新的材料、新的结构和新的循环以实现更高的能量转换效率等等。

3. 吸收式热泵

吸收式热泵是以热能为动力，利用溶液的吸收/浓缩以及蒸发/冷凝过程的热效应所构成的热泵系统。

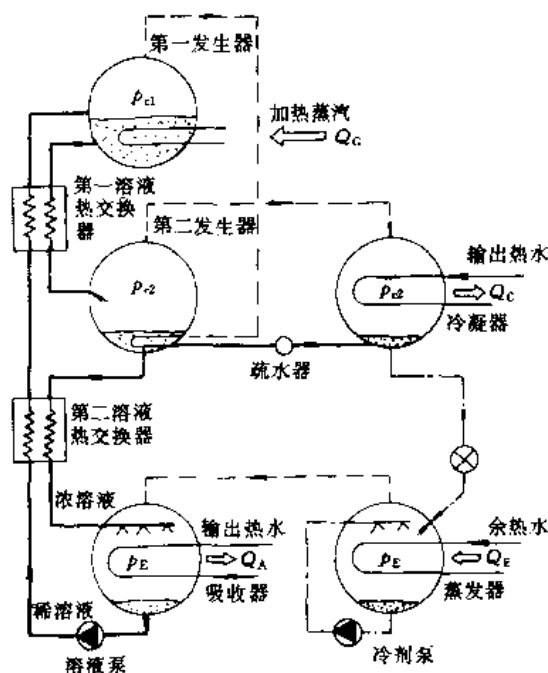


图 14 双效吸收式热泵流程示意

压力范围操作：上半部的发生器和冷凝器的压力较高，下半部的吸收器和蒸发器的压力较低。如果把这两个范围倒转过来，可构成如图 15 所示的第二类吸收式热泵的流程。这时，因为发生器的压力降低，可以由温度不太高的驱动热源（ T_M ）来浓缩吸收剂。而吸收器则因压力的升高可以输出较高温度的（ T_H ）的热量。

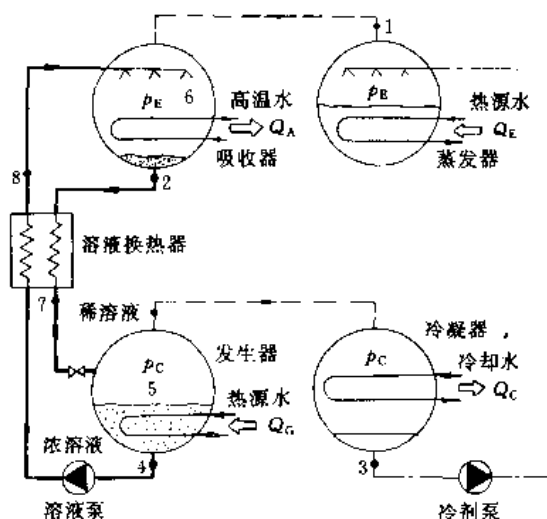


图 15 第二类吸收式热泵流程示意

图 16 与图 13 的区别在于：因为第二类吸收式热泵的吸收器与蒸发器的压力较高，过程线“1→2→6”翻转到上部，而发生器与冷凝器的压力较低，过程线“3→5→

4”翻转到下部。

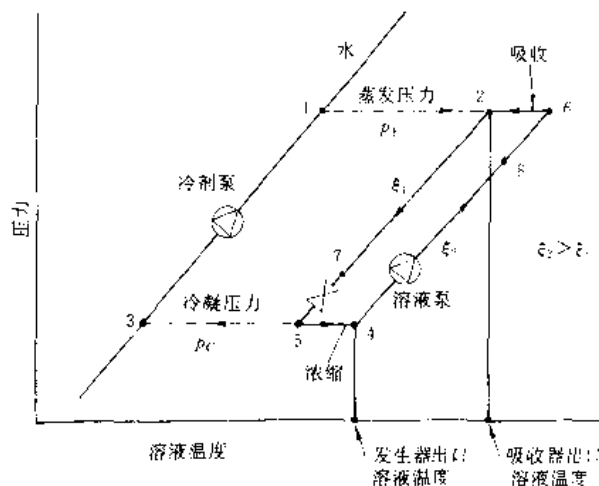


图 16 第二类吸收式热泵循环原理

3.2. 能量特性

吸收式热泵的能量利用特性可以用性能系数 COP 来表示，即热泵系统输出的有效热量与消耗的驱动热源的热量之比：

$$COP = Q_{E0}/Q_h \quad (5)$$

第一类热泵的单效机组（对应图 12）有

$$COP_1 = (Q_A + Q_C)/Q_G \quad (6)$$

根据热量衡算关系又有

$$\begin{aligned} COP_1 &= (Q_G - Q_E)/Q_G \\ &= 1 - Q_E/Q_G \end{aligned} \quad (7)$$

如果定义图 14 中的第一发生器的热负荷为 Q_{G1} ，则第一类热泵的双效机组的性能系数为：

$$COP_1 = 1 - Q_E/Q_{G1} \quad (8)$$

第二类热泵的单效机组的性能系数定义为由吸收器输出的热量与向蒸发器和发生器输入的热量之比，即：

$$COP_1 = Q_A/(Q_E + Q_G) \quad (9)$$

根据系统的热量衡算关系又有

$$\begin{aligned} COP_1 &= (Q_E + Q_G - Q_C)/(Q_E + Q_G) \\ &= 1 - Q_C/(Q_E + Q_G) \end{aligned} \quad (10)$$

表 3 归纳了各种吸收式机组的性能系数的计算方法。后面的数值是采用溴化锂水溶液为工质时的结果。可以发现，双效机组的能量利用性能优于单效机组。尽管第二类热泵的性能系数比较低，但由于它的驱动热源（ Q_E

和 Q_G) 往往是无偿的低品位余热, 它的开发与应用日益引起人们的重视。表 4 是溴化锂吸收式热泵的升温特性, 从中可以了解各类机组的一般情况, 例如它们的升温幅度大约在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 之间。

表 3 吸收式热泵的性能系数

类 型	目的	性 能 系 数	
第一类, 单效	制冷	Q_E/Q_G	0.5~0.7
第一类, 单效	制热	$(Q_A+Q_C)/Q_G$ 或 $1-Q_E/Q_G$	1.6~1.7
第一类, 双效	制冷	Q_E/Q_{G1}	0.9~1.2
第一类, 双效	制热	$(Q_A+Q_C)/Q_{G1}$ 或 $1-Q_E/Q_{G1}$	2.0~2.1
第二类, 单效	升温	$(Q_E+Q_C-Q_G)/(Q_E+Q_G)$ 或 $1-Q_C/(Q_E+Q_G)$	0.4~0.5

表 4 溴化锂吸收式热泵的升温特性

类 型	温升上限 $^\circ\text{C}$	热源温度, $^\circ\text{C}$			升温幅度 $^\circ\text{C}$
		高温	中温	低温	
第一类, 单效	40	100 ^①	40	12	28
第一类, 双效	84	165 ^①	84	44	40
第二类, 单效	135	135	100 ^①	30	35

① 驱动热源的温度。

3.3. 应用与开发

3.3.1. 新的工质对

普及的吸收式制冷机和热泵几乎都是以水作为主要工质(被吸收剂), 以溴化锂水溶液作为吸收剂。这种工质对的最大特征在于水的蒸发潜热很大, 适合于空调。

然而, 当用于热泵循环或采用空气作冷却介质时, 溴化锂水溶液容易发生结晶。而且工质水仅适用于 7°C 以上的工况。通常用于热泵的工质应具有较宽的温度工作域, 而且在此温度范围内应有较好的稳定性、安全性。

适用于吸收式热泵的工质大致可分成水系、氨系、醇系和氟里昂系等几种。表 5 给出了三类工质的实例。表中的醇系工质 TFE 和 HFI 分别表示三氟代乙醇($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$)和六氟异丙醇 [$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$]。从中可

表 5 吸收式热泵主要工质的蒸发潜热

工质种类	水	氨 系		醇 系		
		氨	甲胺	甲醇	TFE	HFI
蒸发潜热(0°C), kJ/kg	2502	1263	859	1248	441	428

见, 水的蒸发潜热最大, 无毒且稳定, 因而应用得最普遍。然而却有不能工作于 0°C 以下的缺点。氨的蒸发潜热仅次于水, 是一种低温操作的常用工质。遗憾的是它有一定的毒性。醇系的主要问题是可燃性和粘性较高。

基于上述几类工质构成的吸收式热泵工质对很多, 不仅有双组分的, 而且有一些追求改善某种特性的多组分体系。表 6 汇集了正在开发中的一些新的工质对^[26]。其主要目的在于:

- (1) 改善溴化锂水溶液的结晶与腐蚀问题, 扩大循环的工作温度范围;
- (2) 改善工质的粘度、溶解度;
- (3) 强化循环的传热、传质过程, 提高性能系数 COP;
- (4) 构造新的高效吸收循环等等。

表 6 吸收式热泵的主要工质对

被吸收剂	吸收剂 (含有被吸收剂的溶液)
水系 H_2O	LiBr , LiI , LiSCN , LiCl , CaCl_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , 乙二醇, 2-乙基己醇, 庚醇, 辛醇, LiNO_3 - KNO_3 - NaNO_3 , LiCl - CaCl_2 - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, CH_3OH - LiBr - ZnCl_2 等
氨系 NH_3 CH_3NH_2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	H_2O , LiBr , LiNO_3 , LiSCN , NH_4Br , NH_4I , 乙醇, 1, 4-丁二醇, LiSCN - NaSCN 等
醇系 CH_3OH 三氟代乙醇(TFE) 六氟异丙醇(HFI)	LiBr , LiI , ZnBr_2 , LiBr - ZnBr_2 , LiI - ZnBr_2 , 四甘醇二甲醚(DTG, 又称 E181), <i>N</i> -甲基吡咯烷酮(NMP), 二甲基丙脲(DM-PU)等
氟里昂系 R22 R134a, R123	E181, 三甘醇二甲醚(DTG), 二甘醇二甲醚(DDG), 二甲基乙酰胺(DMA), 乙基四氢糠醚(ETFE) 等

此外, 关于吸收过程促进剂(例如辛醇等)和吸收式热泵设备的腐蚀抑制剂的研究开发也引起人们的重视。

3.3.2. 新的循环

吸收式循环可以以很多种方式构成。循环流程的差异赋予系统各自的技术经济特性。新的循环主要是在多效或多级系统上实施的。其中主要有以下几种。

- (1) 多级循环 这种循环与现在广泛使用的双效吸收式机组非常相似。其循环原理如图 17 所示, 形如两个并列的单效循环, 且需另设一对吸收器和发生器。其特征

的 T_C ，作为汲取热量的蒸发器的工作温度 T_E 较一般的单效机组低。例如，此系统以氨/水为工质对，即使是在寒冷地区，当 T_E 为 -25°C 、 T_C 为 150°C 时输出温度 T_C 可以达到 60°C 左右。双级吸收式制冷循环的驱动热源温度较低，可以利用 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 的余热。

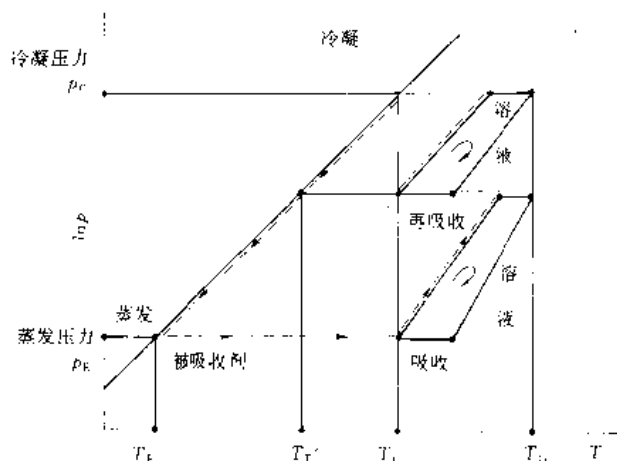


图 17 双级吸收式循环的原理及示意

T_E —蒸发器温度； $T_{E'}$ —单效时的蒸发温度；

T_C —输出温度； T_G —发生器温度

(2) 压缩/吸收式复合循环 如果将上节所述的双级吸收式循环中的一对吸收器和发生器置换成升温压缩机，例如，基于图 17 的循环分析，对比容小的高压侧作升温压缩，可构成图 18 的循环，即为压缩/吸收复合循环的一种形式。这种循环的特点与双级吸收循环相似，可以从温度非常低的热源汲取热量，它们的工

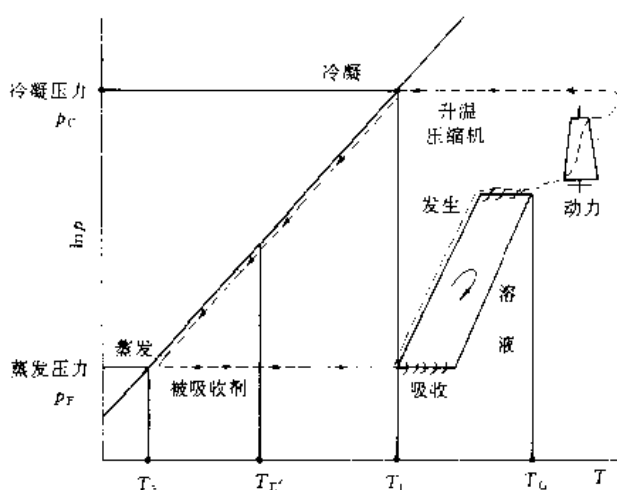


图 18 压缩吸收式复合循环的原理及示意

T_E —蒸发器温度； $T_{E'}$ —压缩式的蒸发温度；

T_C —输出温度； T_G —蒸发器温度

质对可以是氨/水或 R22/E181 [四甘醇二甲醚， $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3\text{O}$] 等。

(3) 重吸收循环 在压缩式循环中采用非共沸混合工质，可以产生减少循环过程的不可逆性、提高系统热力学效率的效果。同样原理，在采用降膜式装置的吸收循环时，由于工质对本来就是双组分甚至是多组分的溶液，更容易实现这一过程。以这种方法构成的循环称为重吸收循环(resorption cycle)。如图 19 所示，将常规系统中的冷凝器和蒸发器置换成重吸收器和解吸器，并由另外一对工质构成逆吸收循环。这种循环的特点不仅在于过程热力学完善程度的提高，而且，从图 19 可以发现，比较图中的虚线所示的常规冷凝、蒸发吸收循环，其工作压降较小。此外，即使像氨/水那样的工质对，也不必使用复杂的精馏设备。

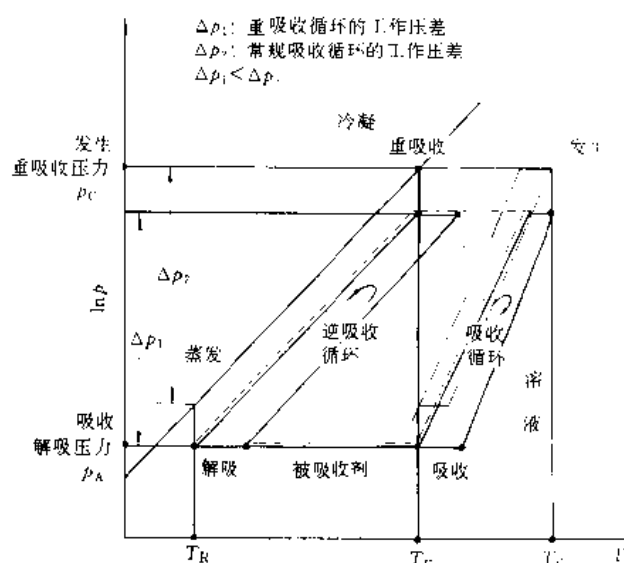


图 19 重吸收循环的原理及示意

T_E —解吸器温度； T_C —输出温度； T_G —发生器温度

由于环境和能源问题的影响，吸收式热泵技术日益重要。吸收式热泵的应用也越来越广泛，最大的应用还是制冷空调方面。更为吸引人的是将吸收式热泵用于各种过程工业的余热回收和规模化的区域供热供冷，以及热电冷联产等方面。例如将第一类吸收式热泵用于供热时，可以借助低温热源(工业余热或江河等)提高系统的一次能源利用率。越来越多的吸收式热泵被用于工业精馏过程，如立式第二类吸收式热泵系统，通过回收乙醇精馏塔的热量用于加热塔釜，减少了系统的蒸汽消耗。

3.3.3. 应用

表 7 列出了吸收式机组实用化的一般情况。其中，实用化的工质对仅有氨溶液和溴化锂水溶液两种工质体系，后者具有更为广泛的应用。

表 7 实用化的吸收式机组种类

名 称	工 质 对	循环形式	规模, kW	热 源 种 类	主要用途
吸收式制冷机 吸收式制冷机 吸收式热泵 吸收式热泵	水/溴化锂 水/溴化锂 水/溴化锂 水/溴化锂	第一类, 单效 第一类, 双效 第一类, 单效 第二类, 单效	175~7000 250~5000 大型 大型	蒸汽、高温热水 蒸汽 蒸汽、余热 余热	空调 空调 工业过程 工业过程
直燃吸收式冷暖机 直燃吸收式冷暖机 直燃吸收式冷暖机	水/溴化锂 水/溴化锂 水/溴化锂	第一类, 单效 第一类, 单效 第一类, 双效	10~35 175~350 70~7000	城市煤气、轻油 城市煤气、重油、轻油 城市煤气、重油、轻油	民用空调 空调 空调
吸收式空调机 吸收式制冷机 吸收式制冷机	氨/氨/水 氨/氨/水 氨/水	第一类, 单效 第一类, 单效 第一类, 单效	10~40 小型 大型	城市煤气 城市煤气 蒸汽等	民用空调 民用空调 工业过程

4. 化学式热泵

化学式热泵是利用可逆化学反应的热效应和反应物的相变热效应所构成的热泵系统。

4.1. 基本原理和分类

广义地说, 化学式热泵即利用化学现象的热效应所构成的热泵。而化学现象则可能涉及化学反应、吸收以及吸附等等过程。而化学式热泵的狭义定义为利用可逆化学反应过程构成的热泵。化学式热泵的工质是参与这些化学现象的化合物。

化学式热泵的内部过程首先要满足热力学化学平衡条件(存在足够的过程推动力), 此外还有一些基本的条件。例如: 无副反应伴生; 反应速度足够快; 反应便于控制; 系统传热机构简便且良好; 反应物与生成物均可安全贮存, 不存在毒性、可燃性和腐蚀性等问题; 而且价格便宜。

化学式热泵的种类很多。总体上, 不使用催化剂的系统更具竞争力。因为那些借助催化剂来提高反应选择性的系统不能完全抑制副反应的发生, 而可逆性与稳定性是化学式热泵的基本条件, 以至催化反应的选择性使得人们几乎放弃了对需要使用催化剂类体系的开发。

从相态上来说, 汽液相体系在介质的流动性和导热性上便于连续操作和缩小设备体积, 降低成本。然而到目前为止, 汽液相体系仅有吸收式热泵最为成熟。实际开发中的化学式热泵体系多为气固相。

表 8 给出了非催化、气固相反应体系中较有希望的部分示例。它们的气相工质主要有: 氨、醇、水、氢和二氧化碳等。热泵系统利用这些气相工质在不同条件下的蒸发或冷凝热去实现制冷或制热的目的。这些体系均有各自适用的范围和性能特点, 也有许多共性。例如, 它们都是气固相, 一般又都以间歇方式操作等。其中的一些已经达到了商品化的水平^[27~29]。

表 8 气固相化学式热泵的典型体系

体 系	冷媒 或热媒	相态	能量转 换目的	工作 方式
$\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	H_2O	气固	升温	间歇
氧化硅/ H_2O	H_2O	气固	制冷	间歇
$\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$	CH_3OH	气固	制冷/制热	间歇
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3/6\text{NH}_3$	NH_3	气固	升温	间歇
$\text{NaSCN} \cdot n\text{NH}_3/(n+1)\text{NH}_3$	NH_3	气固	升温	间歇

4.2. 反应类化学式热泵

4.2.1. 以水为气相工质的体系

水是热泵系统中廉价且安全的工质, 其蒸发与冷凝潜热大, 化学稳定性好。以其作为气相工质可以构成许多实用的体系。一般, 可以将这类体系分作水合物类、氢氧化物类和吸附剂类三种。

(1) 氢氧化物类的体系 氢氧化物类遇热分解成氧化物和水, 例如 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{SrO}$ 便是如此。这类反应一般可以表示为

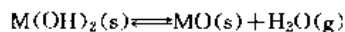


图 20 是几种氢氧化物反应体系的化学平衡关系。图 21 是 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 体系的反应平衡线。图中描述了该体系的理论循环过程。低压下 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 368°C 时吸热分解, 放出水蒸气。蒸汽在 20°C 下冷凝放出热量, 凝水被加热、升压至 368°C 蒸发, 吸取外界热量。产生的高压蒸汽与 CaO 在 932°C 下发生放热反应, 从而实现了将 368°C 热量升温至 932°C 输出的目的。该系统的低温反应热和高温反应热分别为 88.3kJ/mol (21.2kcal/mol) 和 60.7kJ/mol (14.5kcal/mol), 理论 COP 为 0.687。

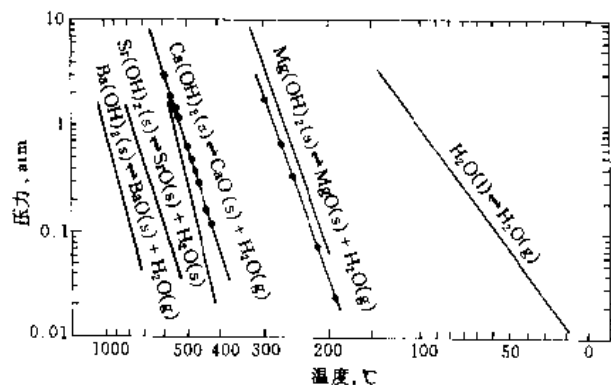
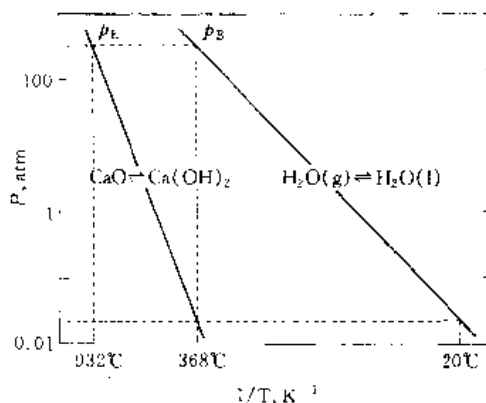


图 20 几种氢氧化物体系的化学平衡关系

1 atm = 101.325 kPa

图 21 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 体系的化学平衡关系

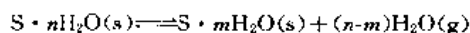
1 atm = 101.325 kPa

(2) 水合物类的体系 一定条件下, 部分碱金属、碱土金属和重金属的卤化物或其他碳酸盐、硫酸盐等化合物与水反应时, 可以生成水合物, 表 9 列出了部分反应例子。

表 9 水合物类化学式热泵体系示例

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S} + 5 \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
$\text{CaBr}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
$\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$

若以 S 表示与水反应的无机盐, 则水合物体系的反应可以表示成



其中 $\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为水的络合物或称为水合物。n 和 m 值由盐 S 的物理化学性质而定, 一般与反应的温度和压力无关。图 22 是几种水合物体系的化学反应平衡温度与压力的关系。

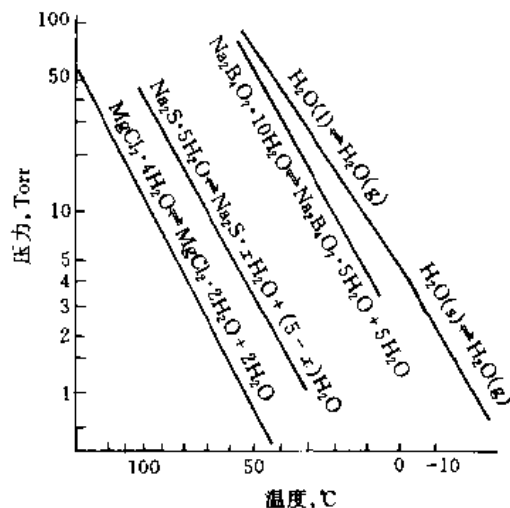
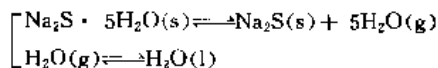


图 22 几种水合物体系的化学平衡关系

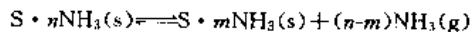
1 Torr = 133.322 Pa

尽管 Na_2S 具有一定的毒性和对钢材的腐蚀性, 但是 1 kg $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应的介质可以产生约 1 kW · h 的热量, 而且在反复周期性地加热冷却运行中, 仍然表现良好的稳定性, 且价格也便宜。



4.2.2. 以氨为气相工质的体系

氨是传统的制冷工质之一, 其蒸发潜热略小于水, 正常沸点为 -33.5°C , 而且蒸发和冷凝过程易于控制。与水合物体系的化学热泵很相似, 氨与许多无机盐在一定条件下发生络合反应



式中 $\text{S} \cdot n\text{NH}_3$ 称作氨络合物、氨合物或氨盐。

表 10 列出了此类体系的部分反应例子, 其标准反应热均大于氨的相变热 (23.35 kJ/mol)。常压下的分解温度涉及 $-18 \sim 243^\circ\text{C}$ 的宽广范围, 表明此类体系可以用于制冷、制热和升温型操作的各种工况。图 23 是几种以氨为气相工质的反应类化学热泵体系的化学平衡温度与蒸气压的关系^[30]。

表 10 以氨为气相工质的反应类化学式热泵体系示例

反应计量方程式	反应热 kJ/mol NH ₃	分解温度 ℃ (1atm 下)
$\text{LiBr} \cdot 5 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{LiBr} \cdot 4 \text{NH}_3 + \text{NH}_3$	35.57	-18
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3 \text{NH}_3$	36.40	-11
$\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MgBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	40.18	12
$\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	46.04	31
$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 2 \text{NH}_3$	46.87	43
$\text{LiCl} \cdot 3 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{LiCl} \cdot 2 \text{NH}_3 + \text{NH}_3$	46.04	56
$\text{CaBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	50.22	92
$\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	52.31	115
$\text{FeBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{FeBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	59.85	153
$\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + 4 \text{NH}_3$	64.03	160
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	63.19	168
$\text{FeI}_2 \cdot 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{FeI}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 4 \text{NH}_3$	64.45	187
$\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3$	69.89	243

注: 1 atm=101.325kPa。

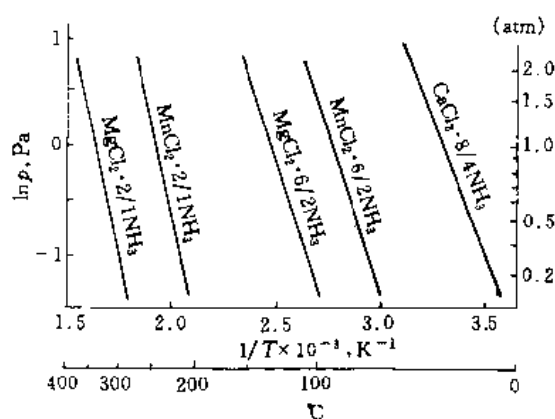


图 23 几种以氨为气相工质的反应类化学热泵体系的化学平衡关系
1 atm=101.325kPa

由下述两组反应构成的系统,以 88℃的热源驱动,可以实现 40℃的供暖或 20℃的供冷(空调)。

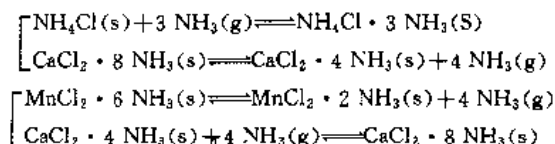


图 24 所示的是以 $\text{CaCl}_2 \cdot \frac{8}{4}\text{NH}_3$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \frac{4}{2}\text{NH}_3$, NH_3 为工质的化学反应式热泵所对应的 $\ln p \sim 1/T$ 图。在三条平衡线之间描述了其工作原理^[31]。

氨合物体系的化学热泵一般具有反应速度快,反应可逆性好,蓄热密度大,工作温度范围广等优点。另一方

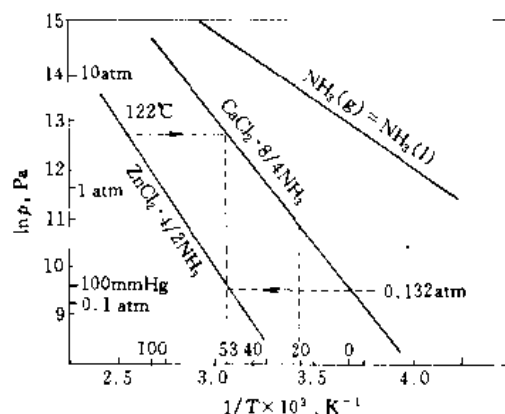
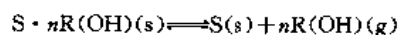


图 24 $\text{CaCl}_2 \cdot 8/4\text{NH}_3/\text{ZnCl}_2 \cdot 4/2\text{NH}_3/\text{NH}_3$ 体系的化学平衡关系
1 atm=101.325kPa; 1mmHg=133.322Pa

面,该体系毒性、可燃性和腐蚀性等缺点也不容忽视。此外,氨的蒸气压通常较高,例如 50℃时可达 2.0MPa。对循环操作条件的确定和设备设计要求较高。

4.2.3. 以醇为气相工质的体系

甲醇和乙醇等醇类也常被作为化学反应式热泵的气相工质。相对于氨来说它的毒性要小,无腐蚀性,以醇为气相工质的体系的反应与氨体系非常相似。若以 S 表示与醇反应的无机盐,醇体系的反应一般可写成



式中的反应物 $\text{S} \cdot n\text{R(OH)}$ 被称作醇络合物、醇合物或醇盐,表 11 给出了部分醇体系的反应实例。

表 11 以醇为气相工质的反应类化学式热泵体系示例

反应计量方程式

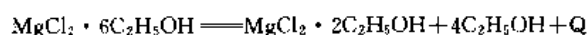
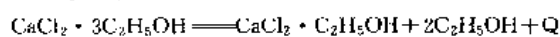
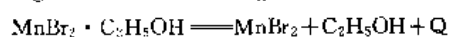
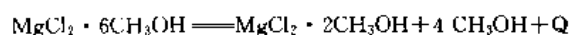
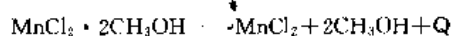
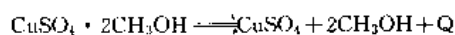
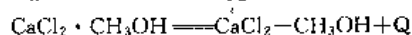
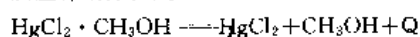


图 25 和图 26 是 $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 化学热泵体系的原理及系统构成示意图。这种热泵被用于太阳能利用的小型住宅供热与供暖系统。运行时热泵设备内的压力低于大气压。系统作制热循环时从太阳能集热器获得

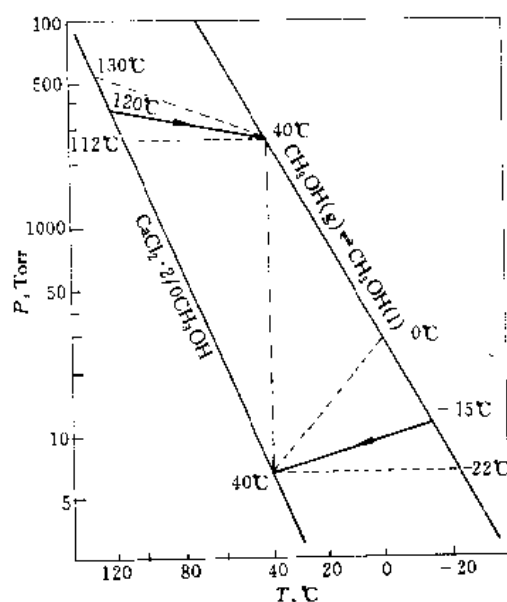


图 25 $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 的化学平衡关系及热泵循环原理
i Torr = 133.322 Pa

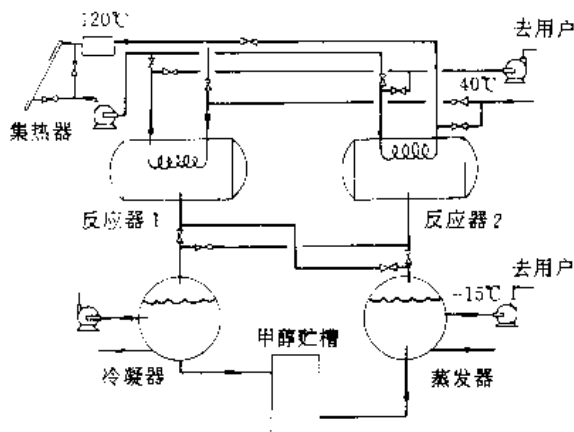


图 26 $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 化学热泵系统构成示意

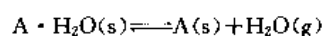
110~130℃的热源，输出热量的温度为 40℃左右；作制冷循环时的最低输出温度可达 -15℃。两种循环的性能系数分别在 1.6 和 0.6 上下。

4.3. 吸附式热泵

吸附式热泵是利用固体吸附剂在不同压力下对吸附质(气相工质)的吸附过程与脱附所产生的热效应所构成的热泵。

4.3.1. 原理

一些固体吸附剂，如沸石、活性炭、活性氧化铝和硅胶等对于常用的气相工质(水、氨和醇等)具有良好的吸附性能。若将吸附剂记为 A，其对以水为气相工质的吸附过程可以普遍化地表述成



吸附剂与气相工质的组合通常可以基于吸附剂分成两大类，一种是具有选择吸附性的分子筛，另一种是活性硅胶和活性氧化铝，分别为具有数百平方米的比表面积的多孔物质。前者由于其结晶结构具有均匀的孔径(1nm)，无法吸附较大的分子，表面只能形成单分子的吸附层。后者孔径多为数十纳米之大，可以吸附多层气相工质分子。两种类型的吸附剂的区别如图 27 和图 28，表 12 示出吸附量与吸附热的差异。

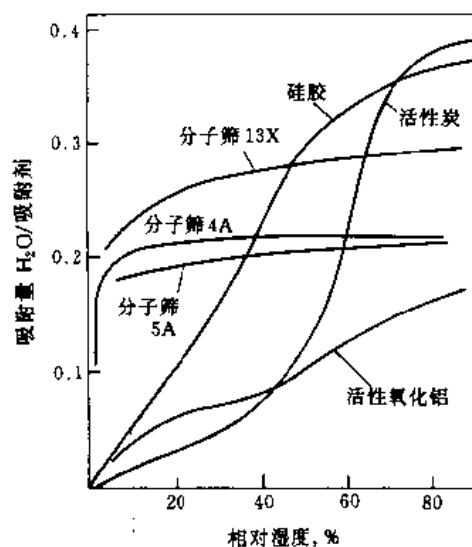


图 27 平衡吸附量与湿度的关系

图 29 的两条等压吸附平衡曲线分别是对气相工质的蒸发压力与冷凝而言。借助它可以表示如下的制冷循环：

A→C 吸附剂被加热升温、升压，为吸热过程；

C→B 气相工质的脱附过程，吸附量由 q_A 减少为 q_B 、升温，为吸热过程；

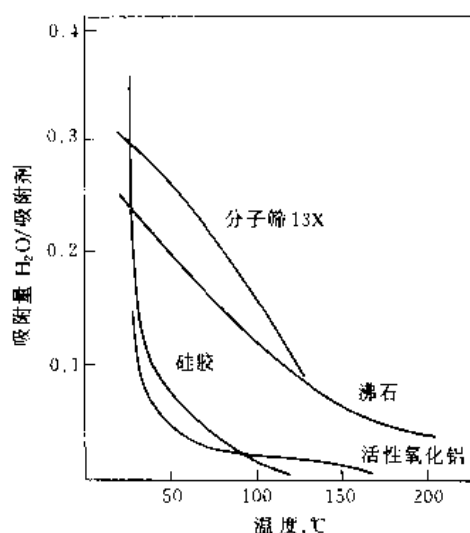


图 28 平衡吸附量与温度的关系

表 12 吸附剂的热物理性质

性 质	活性炭	活 性 氧化铝	硅胶	分子筛		
				4A	5A	13X
水的吸附热 (平均), kJ/mol	48.1	44.7	46.0	79.4	75.2	79.4
水的吸附量 kg 水/kg 吸附剂	0.4	0.1	0.37	0.22	0.22	0.3
蓄热量, kJ/kg	920	472	945	970	920	1330
比热容, kJ/(kg·°C)	1.09	1.00	0.88	1.05	1.05	0.92

注: 4A、5A 和 13X 合成分子筛分别具有 0.4、0.5 和 1.3nm 的孔径。

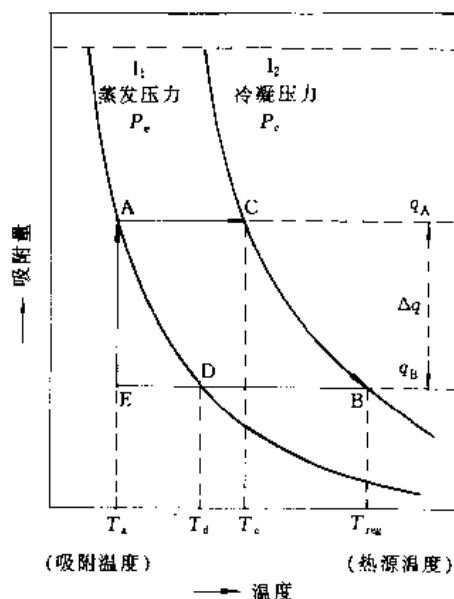


图 29 等压吸附曲线表示的热泵循环原理

同时,脱附出的气相工质蒸气在饱和压力 P_c 和温度 T_c 下冷凝,为放热过程;

B → D 吸附剂被冷却降温、减压,为放热过程;

D → A 气相工质的吸附过程,吸附量由 q_A 增加到 q_B 、降温,为放热过程;

同时,气相工质水在其饱和压力 P_c 和温度 T_a 下蒸发,为吸热过程(对外界产生冷效应)。

吸附过程中对外界的总吸附热量为

$$Q_A = (q_A - q_B) \cdot L \cdot W \\ = \Delta q \cdot L \cdot W \quad (11)$$

式中 L ——气相工质的相变热, kJ/kg;

W ——吸附剂的重量, kg;

Δq ——循环过程中的有效吸附量 $= q_A - q_B$, q_A 与 q_B 为不同状态下的吸附量。

为了获得较大的 Δq , 应使图 29 中的 A 点沿蒸发压力线向左, B 点沿冷凝压力线向右, 即加大 A、B 两点间的距离。通常 A 点的位置是受环境温度限制的, 而 B 点向右移则意味着需要较高的再生温度。或者说, 需要选择一定再生温度与环境温度下具有尽可能大的吸附量 Δq 的吸附剂。重新考察图 28 的各条吸附曲线, 再生温度较低的情况下, 吸附量 Δq 较大的是硅胶; 再生温度较高的情况下, 吸附量 Δq 较大的是沸石。如果吸附剂的吸热量记为 M , kJ/kg, 吸附剂再生所需要的热量为

$$Q_R = \Delta q \cdot M \cdot W \quad (12)$$

则系统的制冷循环的性能系数为

$$\text{COP} = Q_A / Q_R = L / M \quad (13)$$

由此可知, 吸附热 M 较大的吸附剂对制冷循环的效率不利。表 12 中的沸石吸附热比较大, 沸石的水蒸气吸附热非常高, 例如, X 型沸石达到 67 kJ/mol (16 kcal/mol), 这相当于水的蒸发潜热的 1.5 倍, 不宜用于制冷循环, 但将其用于制热和升温循环却非常合适。

4.3.2. 构成

图 30 是水/硅胶体系的吸附式制冷机的流程示意图。图中心为放置吸附剂的两组填充床, 通过阀门切换, 两组间歇进行吸附与脱附的填充床可以连续对外提供冷量。

水/沸石体系适宜于制热与升温循环。在图 31 所示的循环中可以发现采用 0.25MPa 的蒸汽驱动水/Y 型分子筛的升温系统能够输出约 200℃ 的热量。

另外, 将氟氯烃制气相工质与沸石组合, 例如将 R22/沸石组合可用于构成太阳能冰箱的制冷循环系统。

4.3.3. 特性

图 32 是图 30 的水/硅胶吸附式制冷机的特性曲线。

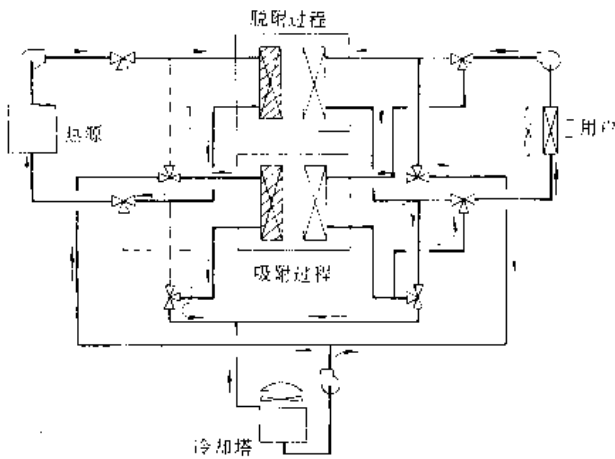


图 30 硅胶/水吸附式热泵系统流程示意

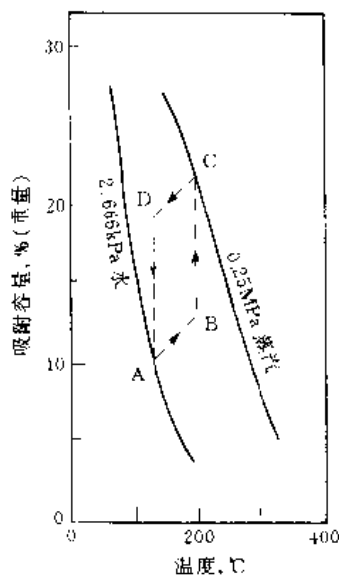


图 31 Y 型分子筛/水的升温循环原理

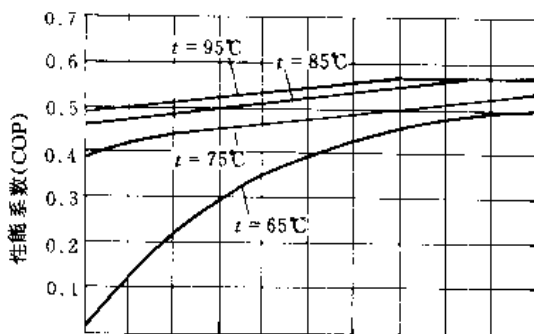


图 32 硅胶/水吸附式制冷机的特性曲线
(冷却水入口温度 30°C)

可以看出，即使驱动热源温度低至 65℃，也能运行。而且热源温度的变动对其工作运行效率影响不大。

这类体系多以蓄热和空调为目的。可以采用高温和

低温各种热源。它在制冷应用方面已有实用化的进展，在高温域的应用前景看好。另一方面，该体系也存在一些不足。例如：气固相传热困难，间歇操作使控制系统较复杂，性能优良的吸附剂尚且很少等。

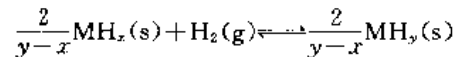
4.4. 金属氢化物热泵

金属氢化物热泵即利用两种以上不同性质的金属氢化物(又称作储氢合金)在不同压力下对氢的吸收与解吸过程(金属氢化物的生成与分解过程)产生的热效应所构成的热泵。

4.4.1. 金属氢化物

金属氢化物是含有过渡金属的两种成分的氢化物。这些氢化物在金属性质和非化学计量方面有共同点，但其化学性质有相当的差异。表 13 列出了许多金属氢化物的例子。

金属氢化物对氢的反应可以用下述普遍化的式子来表述



式中 MH_x 和 MH_y ——分别为金属氢化物的固溶态和氢化物态。

金属内的氢分别存在于固溶态与氢化物态中，一般 $y > x$ 。两相共存的情况以系统的压力表示。平衡氢气压力 p_{H_2} 与温度 T 的关系通常可表示成

$$\ln(p_{\text{H}_2}) = -A/T + B \quad (14)$$

式中 A 与 B ——常数。

为了描述某种金属氢化物对氢的反应程度，氢气压力、温度与金属氢化物贮氢量之间的关系是描述系统物性的主要对象。图 33 是部分金属氢化物的分解平衡压力与温度的关系。

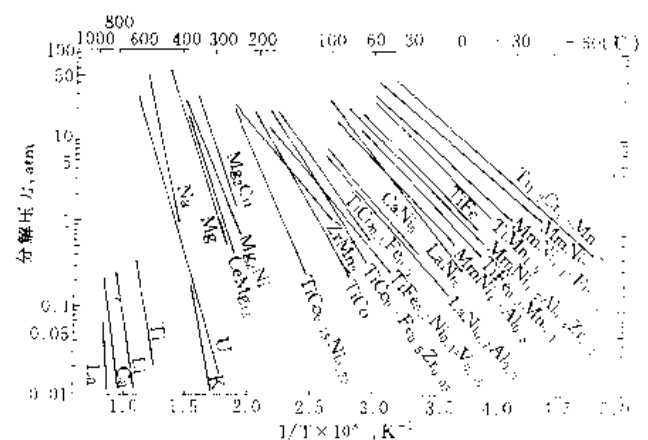


图 33 部分金属氢化物的平衡压力与温度的关系
1 atm = 101.325kPa

表 13 金属氢化物类化学式热泵体系示例

热源温度范围, °C	热 源			合金分类	储氢金属示例
	形 式	实 例	温度, °C		
-50~0	低温热	LNG 的汽化	-30~0	钛系	Ti _{1.2} Cr _{1.2} Mn _{0.8} , Ti _{1.2} CrMn, Ti _{0.9} Zr _{0.1} CrMn
0~100	温废水	高温水 高温水 低温水	60~80	稀土金属系	LaNi ₅ , LaNi _{4.7} Al _{0.3} , MmNi _{4.5} Mn _{0.5} , MmNi _{4.5} Cr _{0.5} ^①
				钛系	TiFe, TiFe _{0.8} Mn _{0.2} , TiFe _{0.8} Mn _{0.2} Zr _{0.05}
				钙系	CaNi ₅ , La _{1-x} Ca _x Ni ₅ , Mm _{1-x} Ca _x Ni ₅
100~200	废气	中低温气体 (热风气, 烟道气)	150~200	稀土金属系	LaNi _{4.5} Al _{0.5} , LaNi _{4.3} Al _{0.7}
				钛系	TiFe _{0.8} Ni _{0.2} Nb _{0.05} , TiFe _{0.8} Ni _{0.15} V _{0.05} , TiCo _{0.5} Fe _{0.5} Zr _{0.05} , TiCo _{0.5} Mn _{0.5} V _{0.5} , TiCo, TiCo _{0.75} Ni _{0.25}
≤300	废气	中低温 排气	200~400	镁系	Mg ₂ Ni, Mg ₂ LaNi, Mg ₂₋₂ La _{0.8} Ni, Mg _{2.3} La _{0.7} Ni, CeMg ₁₂

① Mm - 稀土金属混合物。

图 34 是金属氢化物的分解压力与组成的等温线图。由图 34a 可看出, 金属氢化物的反应过程很像纯物质的气液相变过程。不同压力下的反应温度几乎不变, 水平的等温区域称作平高线区。平高线压力为式 (14) 中反应的平衡氢压, 亦可理解为金属氢化物的分解压力。随温度上升, 其分解压增大。越接近临界温度, 平高线幅宽越小。图 34b 表明在不同压力下进行合成与分解反应时的反应平衡极限。另外, 在吸收和释放氢的过程中, 有合金-氢体系的平衡氢压不相等的滞后现象。图 34b 也描述了滞后特性。滞后程度的大小因金属氢化物而异。滞后现象不利于热泵系统的运行。

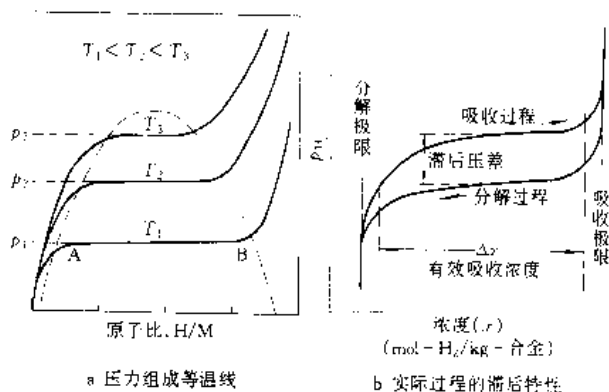


图 34 金属氢化物的分解压力与组成曲线和滞后特性

金属氢化物热泵选用最多的是稀土合金中的镧-镍系合金和稀土金属混合物-镍系合金。稀土系合金中, 特别是 LaNi₅ 系合金具有初期氢化反应容易、反应速度快、滞后程度小和平高线斜率小等许多优点, 是较为理想的

一种材料。

4.4.2 构 成

图 35 表示用 A 和 B 两种金属氢化物构成金属氢化物热泵循环的原理。在高温 T_H 下 A 解离出氢, 逸出的氢在温度 T_M 下与 B 反应, 其反应热被环境移出。另外, B 向外界提供冷量 (吸收外界热量), 在温度 T_L 下发生解离; 逸出的氢气在温度 T_M 下与 A 反应, 其反应热也被环境移出。

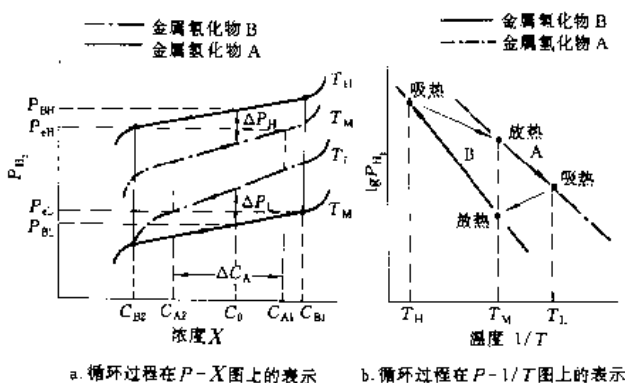


图 35 用 A 和 B 两种金属氢化物构成的金属氢化物热泵的循环原理

图 36 是一个金属氢化物热泵的原理流程示意图。反应器 R-1A 和 R-2A 以及反应器 R-1B 和 R-2B 分别设置两种金属氢化物。为使氢气能够流动, R-1A 和 R-2A、R-1B 和 R-2B 分别用管路连接。通过阀门切换, 使 R-1A 和 R-2A 交替地与温度 T_H 的驱动热源和温度 T_M 的中

温热源接通, R-1B 和 R-2B 交替地与温度 T_L 的低温热源和温度 T_M 的中温热源接通。由于热源与各个热交换器交替接通, 由此使氢气可以在氢化物对之间移动, 分别进行上述反应过程。此系统也可以进行以供热为目的的制热运行。

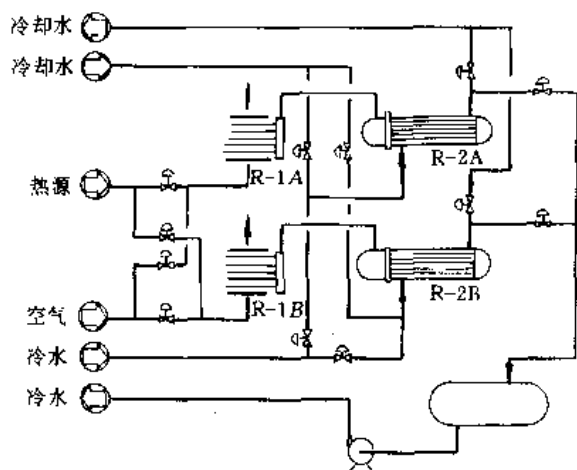


图 36 金属氢化物热泵的流程示意

此外, 金属氢化物热泵还可以构成升温型(第二类热泵)系统。

4.4.3. 特性

选择何种金属氢化物作反应介质的重要条件之一是热源的溫度, 表 13 列出了开发中的金属氢化物与热源溫度的对应关系。这些体系的特点在于它的工作溫度范围宽广、无毒性、反应速度快、反应热较大以及机械和热的稳定性好等。

许多研究与开发较侧重于回收余热和制冷方面的应用。原因之一在于如果余热溫度高于某个溫度, 利用其作为热源, 仅仅操纵阀门就可以使热泵系统工作, 无需其他流体输送设备。另外, 金属氢化物热泵的工作溫度范围比吸收式和压缩式热泵的工作溫度范围大, 可以利用常规难以回收的低品位热能。

通常, 合金的氢化和脱氢反应的滞后和平高线特性对热泵的性能影响很大。如果合金的滞后程度较大, 将合金组合起来构成循环时难以消除氢压差, 系统的溫度工作域也受到限制。如果增大平高线斜率, 影响氢传递量, 则使热泵效率降低。

另外, 金属氢化物的机械稳定性也很重要。破碎、粉化使其导热性能大大下降。

储氢金属与氢的反应速度相当快, 如果压差合适, 1kg LaNi_5 和 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 等合金在 1h 内就可能以极快的速度产生 4.18MJ (10^3 kcal) 的热能。80 年代以来开发出的合金输出能力约为 $209 \sim 837 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{h})$ [50~

$200 \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot \text{h})$]。现有传热元件不能充分发挥合金的速度特性。因此, 开发适于金属氢化物的热交换器和提高合金层的传热特性是今后的重要课题。

价格较高是金属氢化物热泵体系开发中较为突出的问题。另外, 已经开发的有用于低温系的 TiMn 系、ZnMn 系和用于高温系统的 MgNi 系。加快开发廉价、高效、机械性能好(不易粉化)、抗 CO 、 CO_2 和 H_2O 毒化的新材料是该类热泵技术走向实用化的关键。

5. 发展前景

基于人类 90 年代的制造技术, 一般来说完全可以满足机械压缩式热泵的实用化需要。功率小至几千瓦的民用热泵到大至数万千瓦的工业用热泵均已达到商业化的水平。在中国, 现在研制和生产的人多也是电动压缩式热泵。电动压缩式热泵不仅在民用的供热和空调领域, 而且在许多产业领域, 例如工艺过程热能综合利用(蒸馏、浓缩、干燥等), 取得了很好的效益。人们在致力于推广使用压缩式热泵的同时, 也在努力解决压缩式热泵许多技术上亟待解决的问题, 例如寻找替代氯氟烃的工质、各类高性能的压缩机的完善化等等。像高效中温型、低温热源高温出力型、高温热源高温出力型那样的新型机组的开发, 无疑将为压缩式热泵开辟更为广泛的应用。

在热力驱动方式的热泵中, 虽然吸收式热泵仅有一两种工作介质达到实用化的水平, 但是由于这类热泵不仅可以不消耗高能量品位的电力, 而且还避免了电动压缩式热泵工质对臭氧层的破坏问题, 特别是 90 年代后期以来, 它的开发与应用日益引起人们的关注。从长远的意义上来讲, 溴化锂吸收式热泵技术还是无法满足实际应用的需要, 人们正在努力开发具有更高效率、适用溫度范围更广、腐蚀和安全问题更少、更易于运行、体积更轻便的吸收式热泵及其工质。

似乎在“规格”与“结构形式”上, 化学式热泵具有更大的组合、选择余地。但是, 进入实用化的化学式热泵体系十分有限。除去吸收式热泵以外只有个别的气固相体系(金属氢化物式、吸附式等)推出了样机。确切地说, 这类热泵技术还处于实验研究与应用研究的阶段。

参考文献

- [1] 高田秋一, 黑田章一, “産業用ヒートポンプ——計画, 導入と産業システムへの適用例”, p. 5, 省エネルギーセンター, 東京, 1991.
- [2] Commission of the European Communities, “ENERGY”, Proc. Absorption Heat Pumps Cong., Luxembourg; CEC, EUR 10007 EN, Paris, Mar., 1985.
- [3] 吉田邦夫, 齋藤泰和, “ケミカルヒートポンプ設計ハンドブック”, p. 26, サイエンスフォーラム(株), 東京, 1985.
- [4] 郑丹星等, “有效利用低品位热能的化学热泵的研究”(研究报告), 北京化工学院热泵及过程技术研究中心, 北京, 1988 年.

- [5] 秋葉 悦男,“スーパーヒートポンプ,エネルギー集積システム”,87新テクノロジーシンポジウム,p.115,東京,1987.
- [6] ASME,“Proc. of International Absorption Heat Pump Conf. '94”,p. 2,New Orleans,Louisiana,Jan. ,1994.
- [7] Hettiarachchi, S., Urquidí-Macdonald, M., “Review of Chemical Heat Pump Solid/Vapor Working Media and Modeling”,DOE Rep. ,DE 87005287,1986.
- [8] Saido, T., Igarashi, Y., “Heat Pumps”,in “Proc. of the 3rd IEA Heat Pump Conf. ”, p. 1, Pergamon Press, Tokyo,1990.
- [9] Watanabe, K., “Environment-Friendly Technologies for the 21st Century”,in “Proc. of Absorption Heat Pump Conf '94”,p. 1,Tokyo,Sep. ,1991.
- [10] 吕灿仁,“我国热泵技术现状、应用前景和存在问题”,发表于余热(含低品位)回收利用学术会议,中国工程热物理学会·中国机械工程学会,北京,1988年.
- [11] Zimmerman, K. H., “Heat Pumps: Prospects in Heat Pump Tech. and Marketing”,in “Proc. of the 1987 IEA Heat Pump Conf. ”,p. 34,Lewis Publishers, Inc. , Orlando,Florida, Apr. ,1987.
- [12] 井上 司朗,山本 升三,古川 哲郎,川村 義秀,岩田 信秀,伊藤 道雄,越智 喜美雄,野津 懋,“高性能吸収式ヒートポンプの開発”,日立造船技報,53(1),37~45(1991).
- [13] 日本機械工業連合会,ヒートポンプ技術開発センター,“平成2年度化学工業における蒸留プロセスの応用に関する調査報告書”,p. 1,1991.
- [14] 欧阳坤泽,“吸收式升温器在余热回收采暖中应用的可行性研究”(研究报告),8页,中国建筑科学研究院空调所,1989年.
- [15] “热泵在我国的研究开发及应用前景研讨会论文集”,1页,中国科学院广州能源研究所,1988年.
- [16] “余热(含低品位)回收利用学术会议纪要”,2页,中国工程热物理学会·中国机械工程学会,北京,1988年.
- [17] 日本コージェネレーション研究会,“コージェネレーション構成機器”,p. 2,東京,1989.
- [18] Takada, Sh., “High COP Absorption Chiller Driven by Engine Cooling Water”,pp. 1~7,17th World Energy Engineering Cong. ,Georgia,Dec. ,1994.
- [19] NEDO, “Super Heat Pump Energy Accumulation System”,p. 2,New Energy and Ind. Tech. Organization, Japan,1991.
- [20] 高田 秋一,“吸収式冷凍機とヒートポンプ”,p. 86,日本冷凍協会,東京,1989.
- [21] Commission of the European Communities,“Proc. of the International Workshop on Absorption Heat Pumps, Luxembourg:CEC, EUR 11888”,London, Apr. ,1988.
- [22] 吉川光雄,“吸収式冷凍機”,クリーンエネルギー,2(2),24~30,(1993).
- [23] Petty, S. E., Meacham, H. C., Cook, F. B., “Status of the Double Effect Absorption Heat Pump (DEAHP)”,ASHRAE Transaction, vol. 96, part 1, pp. 1491~1493, 1987.
- [24] 林康立,“利用余热,节约能源”,载于《第六届全国余热制冷与热泵技术学术会议论文集》,6~10页,江苏常州,1992年.
- [25] 亀山秀雄,“吸収・ケミカルヒートポンプの技術動向と展望”,省エネルギー,(4),2~10(1987).
- [26] 柏木孝夫,功刀能文,飛原英治,植村正,西山教之,飯冢弘,“これからの吸収式冷凍機用動作媒体”,冷凍,68(789),679~718(1993).
- [27] 白田利勝,秋谷鷹二,“ケミカルヒートポンプ概説”,冷凍,60(687),9~15(1985).
- [28] 郑丹星,“化学热泵及其开发现状”,化工进展,(1),16~22(1988).
- [29] 亀山秀雄,“ケミカルヒートポンプの現状と将来”,エネルギー資源,(6),551(1984).
- [30] Rockeffellor, U., “S/G Complex Compound for Industrial Application”,p. 1,DOE Rep. ,DE 89009743,1989.
- [31] Rockeffeller, “Chemical Heat Pump Project”,p. 1,DOE Rep. ,DE 87005966,1986.

基本参考文献

1. 日本ヒートポンプ技術開発センター,“日本のヒートポンプ”,第三版,1992.
2. 李成春、韩伟编著,《热泵蒸发——高效节能技术》,科学技术出版社,北京,1986年.
3. H. 基恩,A. 哈登费尔特著,耿惠彬译,《热泵·第二卷·电动热泵的应用》,机械工业出版社,北京,1987年.
4. H. L. 库伯,P. 斯泰姆莱著,王子介译,《热泵的理论与实践》,建筑工业出版社,北京,1986年.
5. R. D. 希普著,张在明译,《热泵》,化学工业出版社,北京,1984年.
6. Kaplan, S. I., “A Survey and Assessment of Chemical Heat Pumps”,DOE Rep. ,DE 86004593,1986.
7. Sanders, R. D. et al., “Survey and Assessment of Heat of Reaction Type Chemical Heat Pumps”,DOE Rep. ,DE 84010988 1984.
8. Stephan, K., Berghmans, J., “Heat Pump Fundamentals”, Martinus Nijhoff Publishers, Hague, 1983.

redianneng zhuohuan

热电能转换 Thermoelectric Energy Conversion

刘学恂 中国科学院电子学研究所

吴全德 北京大学无线电电子学系

1.	温差电偶式热电能转换	433	3.2.	性能	440
1.1.	工作原理	433	3.2.1.	电流-电压关系	440
1.2.	性能	434	3.2.2.	比功率	440
1.2.1.	发电的效率	434	3.2.3.	效率	441
1.2.2.	致冷的性能系数	435	4.	应用	441
2.	热电子发射式热电能转换	436	4.1.	温差电偶式热电能转换器	441
2.1.	工作原理	436	4.1.1.	发电	442
2.2.	性能	437	4.1.2.	致冷	443
2.2.1.	输出功率	437	4.1.3.	温差电材料	443
2.2.2.	输出电压	438	4.2.	热电子发射式热电能转换器	444
2.2.3.	效率	438	4.3.	热再生电化式热电能转换器	446
3.	热再生电化式热电能转换	439	参考文献		446
3.1.	工作原理	439			

热电能转换是指把热能直接转换成电能。

近几十年来,为了在太空、海洋、陆地上用电的方便,人们总在不断探索将各种能源转换成电能的新方式,特别是直接把热能转换成电能的方式。在大量实践的基础上,人们现已找到了多种不同于寻常的热电能转换方式^[1]。现特介绍其中的三种,即温差电偶式、热电子发射式和热再生电化式,它们都具有一些独特的优点,所以是很有发展前途的电源。而温差电偶式热电能变换器由于利用的塞贝克(Seebeck)效应是可逆的,因以这种变换器既可做成发电机,也可做成致冷机。

自50年代以来,美国、前苏联和西欧投入大量人力、物力、财力进行研究,并取得成就,已成功地用于人造地球卫星和宇航事业^[2]。

1. 温差电偶式热电能转换^[3]

这种热电能转换是利用温差电现象。

1.1. 工作原理

在金属和半导体中,电荷的转移过程(电流)和能量

的转移过程是相互联系着的,因为都是借助于载流子(传导电子和空穴)的漂移运动来实现的。这种相互关系产生一系列效应:塞贝克效应(1822年发现),珀尔帖(Peltier)效应(1834年发现)和汤姆逊(Thomson)效应(1855年发现)。统称为温差电现象。

由不同的两种导体(或半导体)A、B串联组成的最简单闭合电路称做温差电池或温差电偶(见图1)。如果它们的两个接触处(接点)处于不同温度,在该闭合电路中就产生电动势,这种现象称做塞贝克效应。这一电路的开路电动势就是塞贝克电压 V_{AB} ,并有关系式:

$$\alpha_{AB} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V_{AB}}{\Delta T} \quad (1)$$

式中 $\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B$ ——这对材料的相对温差电动势率,亦称塞贝克系数;

α_A 和 α_B ——分别是材料A和B的塞贝克系数。

如果温度差 $\Delta T = T_2 - T_1$ 不太大,则在这个范围内可以认为 $\alpha_{A,B}$ 为常数,于是有

$$V_{A,B} = \alpha_{A,B} (T_2 - T_1) \quad (2)$$

如果在温差电偶的一个支路上断开处串联任意数量其他材料的导体,而这些串联上的导体的接点都处在相同温度下,那么该电路的温差电动势等于原来温差电偶的温差电动势。

金属的温差电动势率很小(约为几 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$),所以金属的塞贝克效应主要用来测量温度。

半导体的温差电动势率比金属的温差电动势率要大很多倍(数量级为 $10^2 \sim 10^3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$)。n 型半导体和 p 型半导体做成的温差电偶可以得到最大的温差电动势率 ($\alpha_{n,p}$)。

温差电偶式热电能转换就是利用半导体温差电偶直接把热能转换为电能的。

珀尔帖效应是当直流电通过不同的导体或半导体的接触处时,在接触处根据电流的方向放出或吸收多于焦耳热的热量(称做珀尔帖热量)的现象。

当直流电流 I 由 A 导体流向 B 导体时(见图 1,在 2 处断开,串接电源),接触表面上在单位时间内放出(或吸收)的珀尔帖热量 Q_p 为:

$$Q_p = \Pi_{A,B} I \quad (3)$$

式中 $\Pi_{A,B}$ ——这对材料的相对珀尔帖系数, $\Pi_{A,B} = \Pi_A - \Pi_B$;

Π_A 和 Π_B ——分别是导体 A 和 B 的珀尔帖系数。

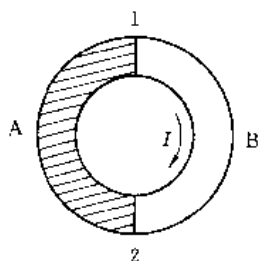


图1 温差电池

通电流时,如果接触处的电流是从珀尔帖系数大的导体流向珀尔帖系数小的导体($\Pi_A > \Pi_B$,即 $\Pi_{A,B} > 0$),则 $Q_p > 0$,即在接触处放出珀尔帖热量;如果电流以相反方向通过接触处,则 $Q_p < 0$,即在接触处吸收珀尔帖热量。所以说珀尔帖效应是可逆的,利用珀尔帖效应可以致冷。

汤姆逊效应是当直流电流通过非均匀加热的均匀导体或半导体时,放出(或吸收)超过焦耳热的热量的现象。汤姆逊效应也是可逆的。

在长度为 dl 的一段导体中,在时间间隔 t 内放出的汤姆逊热量为

$$dQ_T = \tau I t \left(\frac{dT}{dl} \right) dl \quad (4)$$

式中 τ ——汤姆逊系数;

I ——通过的电流。

如果电流向导体温度升高的方向流动,则导数 $dT/dl > 0$,汤姆逊热量很小,处理问题时,一般可以不考虑。

上述三种温差电效应由开尔文(Kelvin)关系联系起来,即

$$\alpha_{A,B} T = \Pi_{A,B} \quad (5)$$

$$\text{和} \quad T \frac{d\alpha_{A,B}}{dT} = \tau_{A,B} \quad (6)$$

1.2. 性能

温差电偶用于发电或致冷时,最重要的性能是效率。

1.2.1. 发电的效率

图 2(a) 所示为温差电偶发电,在稳态下,其两端有 $T_2 - T_1$ 的温度差,同时导致电流 I 在两支路和负载电阻中流通。它把热能直接转换成了电能,其转换效率 η 为:

$$\eta = \frac{W_L}{Q_L} \quad (7)$$

式中 W_L ——负载上的电功率;

Q_L ——热接点吸收的热量。

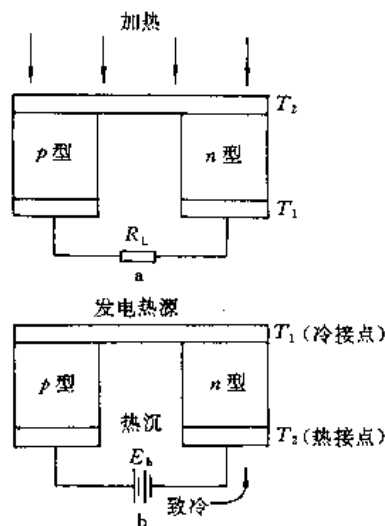


图2 温差电偶发电、致冷示意图

有用功率为 $I^2 R_L$, 若忽略汤姆逊效应,在 T_2 下,单位时间内热接点吸收的热量为珀尔帖热 Q_p 和从热源吸收的热量 Q_{th} 。

$$Q_p = I_{np} I = \alpha_{np} I T_2 \quad (8)$$

式中 $I = \alpha_{np} (T_2 - T_1) / (R_i + R_e)$;
 R_i ——为两支路的总电阻。

$$Q_{th} = \kappa_i (T_2 - T_1) - I^2 R_i / 2, \quad (9)$$

式中 κ_i ——为两支路的总热导率。
 这样, 效率的表达式变为:

$$\eta = \frac{I^2 R_2}{\alpha_{np} I T_2 + \kappa_i (T_2 - T_1) - I^2 R_i / 2} \quad (10)$$

而最高效率 η_{max} 为:

$$\eta_{max} = \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2} \right] \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + T_1/T_2} \quad (11)$$

式中 $\bar{T} = \frac{T_2 + T_1}{2}$;

$$Z = \frac{(\alpha_n - \alpha_p)^2}{(\sqrt{\rho_n \kappa_n} + \sqrt{\rho_p \kappa_p})^2},$$

κ_n, κ_p ——热导率;

ρ_n, ρ_p ——电阻率。

式(11)中的第一个因子是可逆卡诺(Carnot)循环的热力学效率, 第二个因子是沿两支路的不可逆热传导和以焦耳热耗散引起的效率下降。不同温度下的最高效率 η_{max} 如图3所示, Z 为参变量。要获得最高效率, 因子 ZT 必须最大化, 即在尽可能宽的范围内, 在最高的工作温度下, Z 应有大的数值。

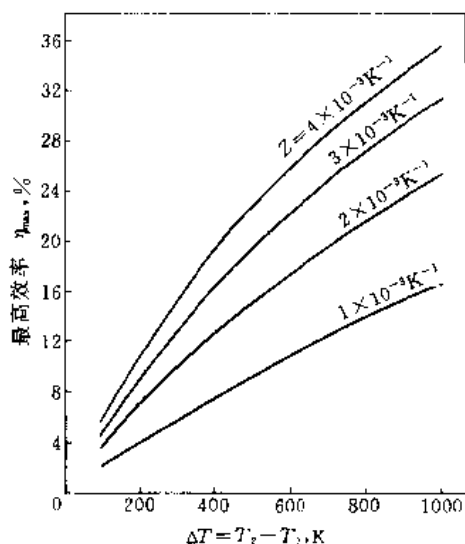


图3 温差发电机的最高效率与温度差的关系曲线
 冷接点温度为300K, 以 Z 为参变量

在实际中, 两个温差元件具有几乎相同的材料常数。

在这种情况下, 单个元件的品质因数可由下式表示:

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \kappa} \quad (12)$$

这一关系式对于比较不同材料的相对温差电转换效率 η 是有用的。最新材料的品质因数可高达 $(3 \sim 3.5) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 。应该指出, 在实际应用中, 系统中还有其他热损耗, 所以式(11)给出的 η_{max} 是永远达不到的。现代的半导体温差电偶式发电机的效率最高只可能达到23.3%^[4]。

1.2.2. 致冷的性能系数

在图2(b)所示的电路中, 有电流 I 流过温差电偶, 同时它的一个接点与热源接触, 另一接点与热沉接触, 这样, 温差电偶就把热量从热源抽运到热沉。在稳态下, 温度分别是 T_1 和 T_2 。评估致冷机性能的最主要参数是性能系数 Y 、热抽运速率和致冷机产生的最大温度差。性能系数 Y 为:

$$Y = \frac{Q_c}{E_b I} \quad (13)$$

式中 Q_c ——获得的冷却作用;

E_b ——电源电压;

$E_b I$ ——电功率输入。

从冷接点(热源 T_1)带走的珀尔帖热受到来自温度 T_2 的热沉沿温差电元件的热传导热和电路中产生的焦耳热的约一半的抵消, 所以获得的致冷作用由式(14)表示:

$$Q_c = \alpha_{n,p} I T_1 - \kappa_i (T_2 - T_1) - I^2 R_i / 2 \quad (14)$$

输入温差电偶电路中的电功率包括克服所产生的塞贝克电压的 $\alpha_{n,p} I (T_2 - T_1)$ 和克服温差电偶两支路电阻的 $I^2 R_i$, 因此电功率输入为:

$$E_b I = \alpha_{n,p} I (T_2 - T_1) + I^2 R_i \quad (15)$$

从而性能系数 Y 为:

$$Y = \frac{\alpha_{n,p} I T_1 - \kappa_i (T_2 - T_1) - I^2 R_i / 2}{\alpha_{n,p} I (T_2 - T_1) + I^2 R_i} \quad (16)$$

因此对于给定的温差电偶材料, 给定的冷、热接点温度, Y 是电流 I 、电阻 R_i 和热导率 κ_i 的函数。但是 R_i 和 κ_i 不是独立量, 所以 Y 在温差电偶元件尺寸满足式(11), 同时电流值最佳时达到最大值, Y_{max} 的表达式如式(17)所示:

$$Y_{max} = \left[\frac{T_2}{T_1 - T_2} \right] \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - T_1/T_2}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + 1} \quad (17)$$

式中 \bar{T} 和 Z 的定义同式(11)。致冷机的 Y_{max} 与发电机的 η_{max} 一样, 与卡诺效率和包含 Z 和 \bar{T} 的因子有关。图4给

出了 Y_{\max} 与 ΔT 的关系曲线, 以品质因数 Z 为参变量, 图 4 表明, 当 Y 为零时, 最大温差出现在绝热条件下; 同时还表明, 当品质因数 Z 增大时, ΔT_{\max} 也增大, 在同 ΔT 下, 品质因数高的材料, Y_{\max} 也高。 Y 高表明抽运同样量的热, 所需的电功率较少。因此用品质因数高的材料可以获得性能好的致冷机。

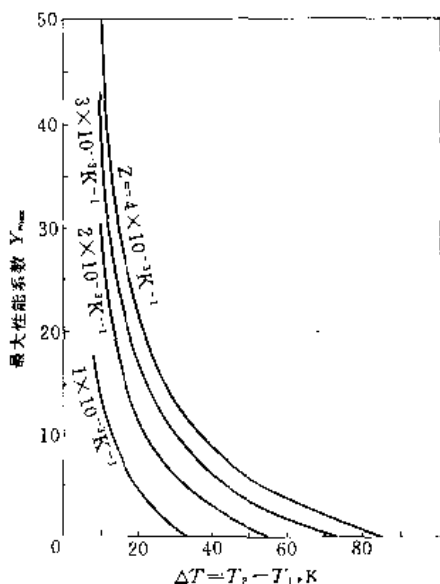


图 4 最大性能系数与温度差的关系曲线
以 Z 为参变量

2. 热电子发射式热电能转换^[5,6]

这种热电能转换是利用热电子发射现象。

2.1. 工作原理

热电子发射是电子从热的物体, 如金属丝, 发射到四周, 通常是真空中的现象。这一现象是 1883 年爱迪生 (Edison) 发现的。在室温下, 物体中的“自由”电子具有可移动性, 表现在它们的电的 and 热的传导性, 但是这些电子不会脱离物体而逸入真空。因此, 人们形象地设想, 在物体表面与真空之间存在着一个能量壁垒, 叫做势垒, 它阻止电子逸出。势垒的产生可以设想有两个物理原因: 一是由于物体表面近旁存在电子云。经简化后, 可以用厚与点阵的离子间距同数量级的电偶层来代替电子云和点阵离子的表面层, 这样的电偶层将形成势垒; 另一是由于镜像力。因为从物体内部发出一个电子, 它将在物体内部感生一个大小相等、符号相反的电荷。这个感生电荷将吸引着发射出去电子, 这个吸引力称做镜像力。它所产生的镜像力电势是构成总电势的一部分。这样电子就好像被困在由这个势垒构成的势阱之中 (见图 5)。加热物体, 在温度高到一定程度后, 某些电子就能得到足够的能量

而逸入真空。电子越过势垒逸入真空所需外加的能量, 即所需作的功称做逸出功, 用 ϕ (V) 来表示。它等于真空能级 E_D 与费米 (Fermi) 能级 E_F 之差, 此即势垒的高度, 它的大小表示电子从物体逸入真空的难易程度。

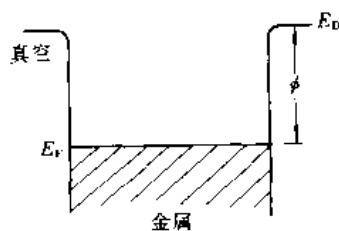


图 5 势阱示意图

在同样温度下, 逸出的电子越多, 就说明该物体的逸出功越低。每秒从每单位发射体表面发射的电子数与表面温度和逸出功的关系由理查森 (Richardson) 方程式 (18) 表示:

$$J = AT^2 \exp(-e\phi/kT) \quad (18)$$

式中 J ——发射电流密度, A/cm²;

A ——理查森常数, 等于 120;

$e\phi$ ——逸出功, eV;

T ——发射体温度, K;

k ——玻耳兹曼 (Boltzmann) 常数。

自从 1883 年发现热电子发射现象起, 人们就十分注意利用它来把热能转换成电能。现在我们来看把两种不同物体, 如两片不同金属板连接起来构成一个二极管的情况。假定金属 1 (阴极) 的逸出功比金属 2 (阳极) 的逸出功大, 阴极被加热达到一定温度后, 电子流就可能从阴极流向阳极 (见图 6)。

由图 6 可看出, 在阴极中费米能级以上, 能量大于 $e\phi_c + e\phi_a$ 的电子都可以发射出来到达阳极, 在阳极上放出能量 $e\phi_c + e\phi_a$ 而到达费米能级。这些电子到达阳极费米能级后, 仍有能量 eV_a 。若假定引线和涂层对二极管都不产生串联电阻, 则有式 (19) 的关系:

$$V_a = (\phi_c - \phi_a) + (\phi_a - \phi_p) \quad (19)$$

式中 ϕ_c 和 ϕ_a 与流通的电流无关, 而 $(\phi_a - \phi_p)$ 则随流通的电流而变化。具有能量 eV_a 的电子流过外电路就形成电流, 这就把热能直接转换成了电能。

综上所述, 热电子发射式热电能转换的条件可表述如下:

(1) 阳极的逸出功低于阴极的逸出功。

(2) 阳极的温度低于阴极的温度。

(3) 阴极温度必须足够高, 以保证提供足够大的电子流。

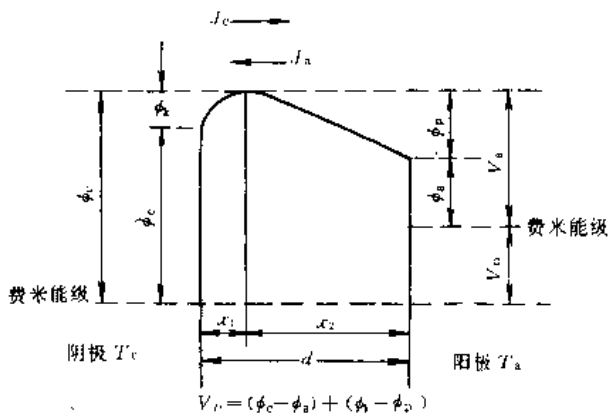


图 6 真空热电子发射式热电能转换器的电子能图

ϕ_c 和 ϕ_a 分别是阴极和阳极的逸出功；

ϕ_s 和 ϕ_p 分别是由于真空中存在空间电荷，而在阴极和阳极前产生的电位差； V_0 —外部负载上的电压；

d —阴阳极间距离； x_1 和 x_2 分别是最低空间电位到阴极和阳极的距离； e —电子电荷；

J —流向阳极的电子流密度

(4) 通过阴阳极之间的电子流尽可能大，但由于发射的电子在阴阳极之间会形成空间电荷，它会阻止电子流流过转换器，为了克服空间电荷效应应有以下几种方法。

(a) 缩短阴-阳极之间的距离，这一距离要小于 0.013mm 才能显著减小空间电荷效应。采用这种方式的转换器称做近间距真空热电子转换器。

(b) 正离子中和，即在两电极之间加入一种正电性元素，如铯使产生正离子，用来中和空间电荷，这种转换器称做蒸气转换器。

(c) 在阴阳极之间加一正电极，此电极不应支取电流，否则要消耗功率。

现在常用的还是正离子中和法。

2.2. 性能

主要性能是输出功率，输出电压和效率。

2.2.1. 输出功率

在式 (19) 中， ϕ_c 和 ϕ_a 与电流无关，但 $\phi_s - \phi_p$ 则随电流而变化。如果假定从阴极发射出来的电子服从麦克斯韦 (Maxwell) 分布，则 $\phi_s - \phi_p$ 可根据朗缪尔 (I. Langmuir) 和康普顿 (A. H. Compton)^[7] 的方法求得。如图 7 所示。

从 $(\phi_s - \phi_p) + (\phi_c - \phi_a)$ 就可得到输出电压 V_0 。从图 7 求得 V_0 与电流密度的关系后，即可求得输出功率密度与电流密度的关系，如图 8 所示。由图 8 可见，阴阳极间距离 d 减小时，输出功率迅速增大，通过计算可得到

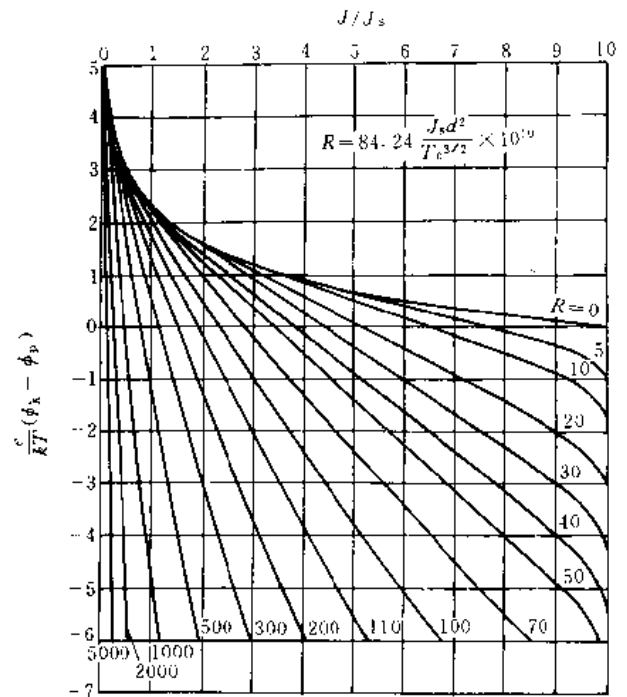
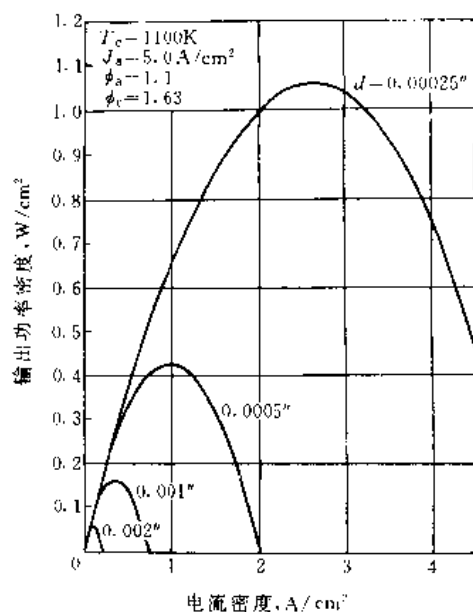


图 7 平行板真空热电子能量转换器的归一化输出电压与电流的关系曲线

J_s —饱和电流，A/cm²； T_c —阴极温度，K；

d —阴阳极间距离，cm； R —一个无量纲的常数

图 8 输出功率密度与电流密度的关系曲线
 d 为参变量 ($1^\circ=2.54\text{cm}$)

在 1100~1200K 下，输出功率密度与阴阳极逸出功之差 $\phi_s - \phi_a$ 和阴阳极间距离 d 之间的关系，如图 9 所示。由图可见，阴极逸出功必须大于阳极逸出功。此时，输出功率密度随 $\phi_s - \phi_a$ 的增大和 d 的减小而迅速增大。

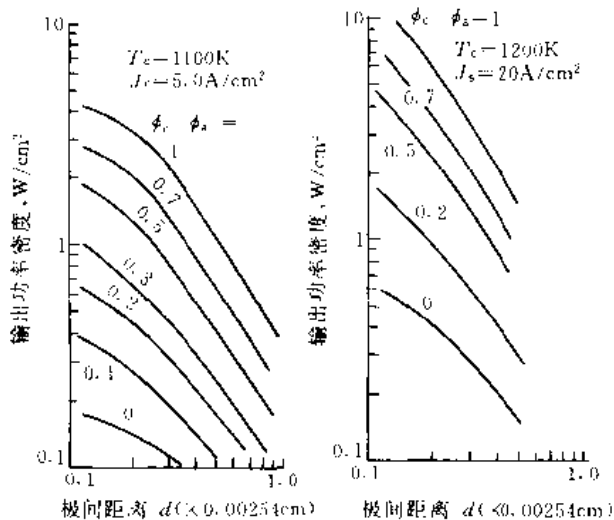


图 9 匹配电阻上输出功率密度与阴阳极间距的关系曲线
 $\phi_c - \phi_a$ 为参变量

输出到负载上的 P_{\max} 为^[8]

$$P_{\max} = \frac{J_s k T_c p}{e} - \frac{J_c T_c p}{11600} \quad (20)$$

式中 P_{\max} ——最大功率密度, W/cm²;

J_s ——流向阳极的饱和电子流密度, A/cm²;

T_c ——阴极温度, K;

p ——无量纲数。

如忽略空间荷的影响, $p = \exp(-1) \exp[e/(kT_c)](\phi_c - \phi_a)$ 。对于不同的 R 值 p 可从图 7 算得^[8]。

2.2.2. 输出电压

另一重要参数是输出最大功率时的输出电压 V_o' 。

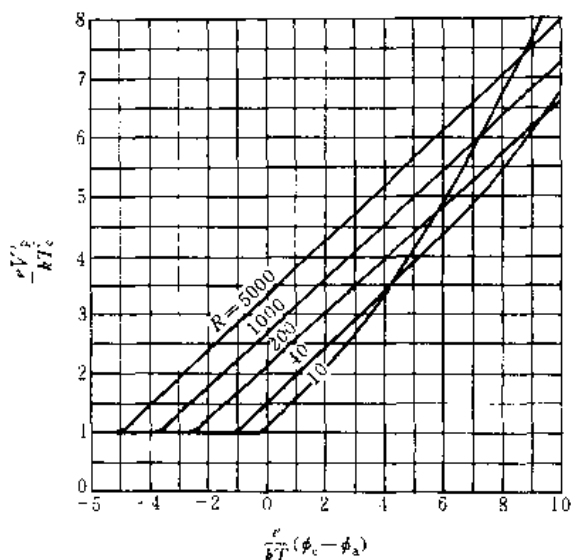


图 10 $eV_o'/(kT_c)$ 与 $e(\phi_c - \phi_a)$ 的关系曲线
 R 为参变量

图 10 给出了 5 个不同 R 值的 V_o' 与 $(\phi_c - \phi_a)$ 的关系曲线。当阴极到阳极为单纯排斥场时, $eV_o'/(kT_c) = 1$ 。在二极管中, 一出现最低电位, V_o' 将随 $\phi_c - \phi_a$ 线性增大, 其斜率近似为 0.45。这一情况直到 J 接近于 J_s 。此时 $V_o' \sim (\phi_c - \phi_a)$ 曲线向上弯曲, 斜率趋近于 1。

2.2.3. 效率^[9]

效率是一主要参数, 有一定的效率后才有应用价值。

效率的定义是单位阴极面积的输出功率除以单位阴极面积的输入功率。如只考虑阴极的电子冷却作用, 则效率如式 (21) 所示。

$$\eta = \frac{(J_c - J_s)(V_c - V_a)}{J_c(V_c + 2kT_c/e) - J_s(V_c + 2kT_s/e)} \quad (21)$$

$$\text{式中 } J_c = A T_c^2 \exp[-eV_c/(kT_c)] \quad (22)$$

$$J_s = A T_s^2 \exp[-eV_s/(kT_s)] \quad (23)$$

式 (22) 和式 (23) 只对真空和在气体中电子的自由程远大于发射体到最低电位的距离时才正确。对于在发射体与最低电位之间的电子气(包括中性原子和离子)呈玻耳兹曼分布, 基本与发射体处于热力学平衡时, 上述两方程也近似正确。

将式 (22) 和式 (23) 代入式 (21), 并令

$$\alpha = eV_s/(kT_s), \beta = eV_c/(kT_c), \theta = T_s/T_c$$

则式 (21) 变为:

$$\eta = \frac{(\beta - \theta\alpha)[1 - \theta^2 \exp(\beta - \alpha)]}{(\beta + 2) - \theta^2(\beta + 2\theta) \exp(\beta - \alpha)} \quad (24)$$

从式 (24) 可知, 对于所有的 θ 值, 在 $\alpha = \beta$ 时, η 接近于最大值。由式 (21) 的分子可知, 当 V_s 值较高, 即 $V_s = V_c$ 时, $\eta = 0$ 。当 V_s 降低时, η 增大; 达到某一点, 即阳极开始发射电子时, η 达到最大值, 并开始下降。当 $J_s = J_c$ 时, η 降到零, 在 V_s 为最佳处, 即 η 达到最大时, 式 (24) 变为:

$$\eta = \frac{\beta(1-\theta)}{\beta+2} \left[\frac{1-\theta^2}{1+\theta^2(\beta+2\theta)/(\beta-2)} \right] \quad (25)$$

方括号中这一因子的数值总在百分之几, $(1-\theta)$ 为卡诺效率, 所以在最佳 V_s 下, 电子效率 η 为卡诺效率的 90% 左右。如果考虑其他损耗, 如阳极损耗、引线电阻损耗、引线热传导损耗、支撑绝缘子热传导损耗、充气管中等离子体中的损耗、产生铯离子的损耗、铯蒸气传热损耗等等, 则总效率将远低于上述值, 最高可达到 20~30%, 而实际现在一般只达到百分之十几。从式 (21) 可知, 要获得高效率, 低的 V_s 值是关键。电流密度增大时, 效率会增高, 但总不能超过卡诺效率的 90%。

3. 热再生电化学式热电能转换^[10,11]

这种热电能转换是利用热再生电化学现象。

3.1. 工作原理

利用热再生电化学现象来把热能直接转换成电能。热再生电化学系统有多种,但多数因效率低、功率密度小而缺乏实用价值。 β'' -氧化铝的研制成功与钠构成的热再生电化学系统,称做碱金属热电能转换器 (AMTEC)。它具有效率高、功率密度大的特点,并且克服了早期系统存在的一些问题,如电极极化、化学再生动力弱、材料分离和腐蚀等等。它显示具有实用价值。

AMTEC 工作的关键材料是 β'' -氧化铝,它是一种固体电解质或称快速离子导体。这种材料的离子电导率远大于电子电导率。因此,可用作电化学器件中的选择性渗透隔板。 β'' -氧化铝电解质 (BASE) 是一种透明的晶态固体,熔点为 2253K,标称组分为 $\text{Na}_{0.75}\text{Li}_{1/3}\text{Al}_{32/3}\text{O}_{17}$ 。通常做成密实的微晶烧结陶瓷,它在 1300K 下不与钠起反应。在 1000K 下,它对 Na^+ 的电导率为 0.7S/cm。已有商品出售。

BASE 具有的独特性质决定于它的晶体结构。它是由仅含钠离子和氧离子层分隔开的扩展的氧化铝层构成的,如图 11 所示。 Na^+ 平面上下被对称的紧堆积 O^{2-} 离

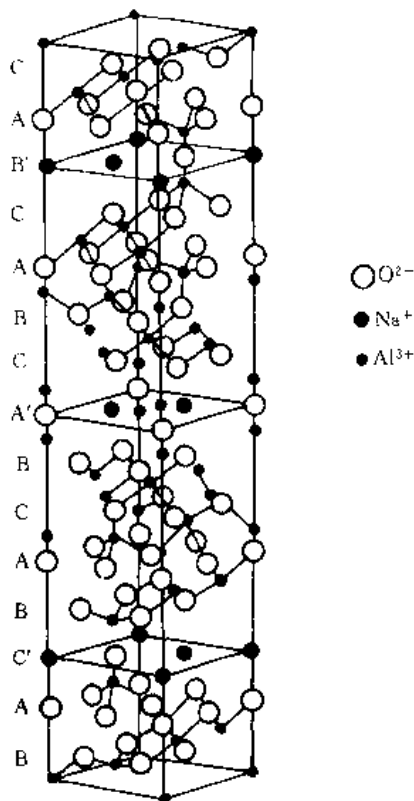


图 11 一个单元 β'' -氧化铝 A', B' 和 C' 平面是传导平面
图中钠位置全被占据

子隔开。这对 Na^+ 来说是一个低激活能的阻挡层, Na^+ 可在这些平面中快速扩散。

AMTEC 的工作周期如图 12 所示。一个封闭的容器用 BASE 和电磁泵分隔成两个区域,液体钠填充在上半部,它由外部热源维持于温度 T_2 , T_2 的范围为 900~1300K。在此温度下,钠蒸气压为 5.0~250kPa。下半部分充填的大部分是钠蒸气,一小部分是液体钠,它与温度为 T_1 的热沉相接触, T_1 的范围为 400~800K。在此温度下,钠蒸气压为 10^{-4} ~ 10^{-3} Pa。一个多孔电极覆盖在 BASE 的低压一边。电引线与多孔电极和高温液体钠相接触,并通过容器壁引出。通过 AMTEC 的整个温降都在低气压蒸气空间。一根液体回流管和一个电磁泵把通过 AMTEC 的工作液钠抽回上半部分,完成循环。

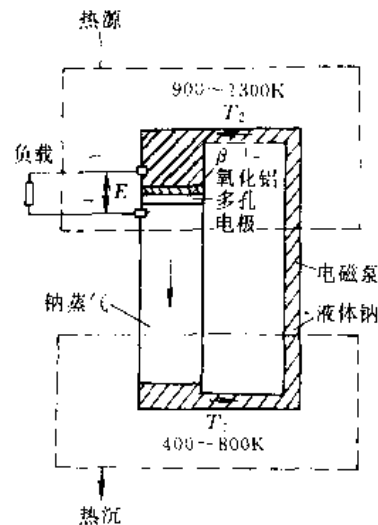


图 12 AMTEC 的热力学循环

AMTEC 循环开始时,温度为 T_1 的钠从冷凝器进入高温区,吸收外部供应的热能,直到温度达到 T_2 。由温度产生的横跨 BASE 的压力 (化学势能) 差迫使 BASE 中的 Na^+ 趋向低压表面。因为 BASE 只传导 Na^+ ,当 Na 流过 BASE 时,在液体钠与 BASE 的界面上将发生下列反应,如式 (26) 所示:

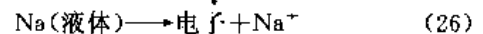


图 13 示出了在 BASE 中及其界面上发生的微观过程,并示出 4 个界面。在界面处的钠蒸气压控制着器件的工作。开始时, Na^+ 被热动能驱向低压 BASE 表面,使该表面获得净正电荷。在 BASE 中建立起电场,直至强到足以阻止 Na^+ 的流动。开路电压 V_{oc} 由浓差电池的能斯特 (Nernst) 方程给出,如式 (27) 所示:

$$V_{oc} = RT_2 F^{-1} \ln (p_2/p_1) \quad (27)$$

式中 R ——气体常数;

F ——法拉第常数;

p_2 —— T_2 时的钠蒸气压;

p_1 ——BASE 与多孔电极界面处的钠蒸气压。

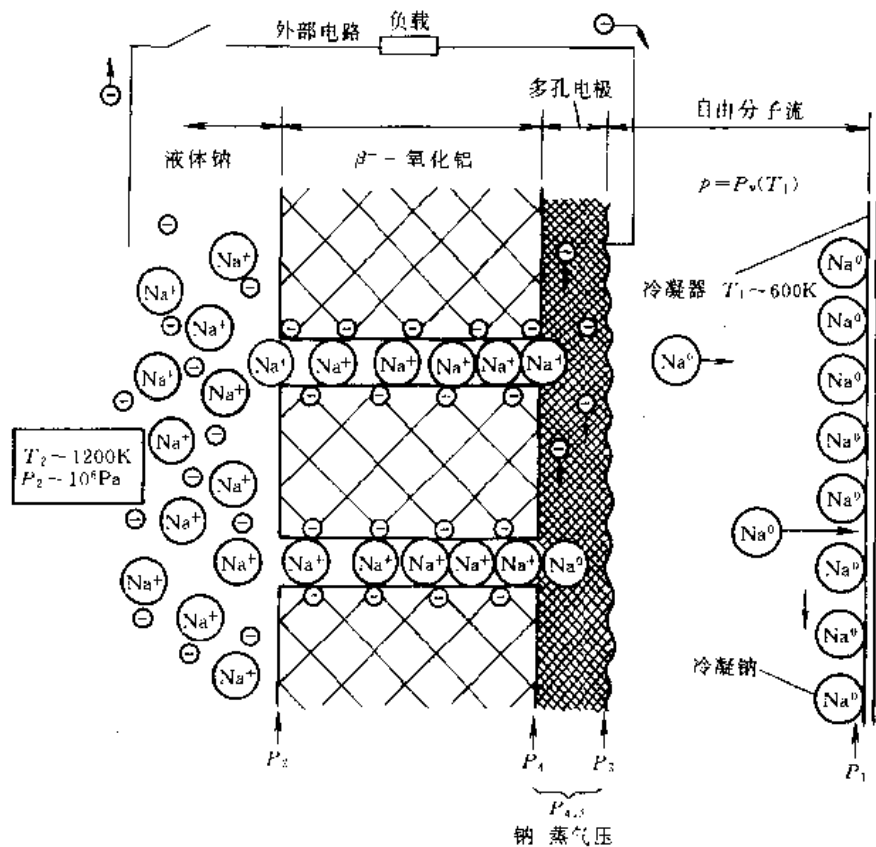


图 13 发生在 BASE 中及其界面上的微观过程

外电路闭合后，电子流流过负载，在 BASE 与多孔电极的界面处 Na^+ 被中和，使方程 (26) 反向进行。钠原子吸收其汽化热而离开多孔电极，运动穿过蒸气空间，并在温度为 T_1 的冷凝器表面上放出其冷凝热。横跨 BASE 的电压迫使电子通过引线流向多孔电极产生电功率。从高压边穿过 BASE 到蒸气空间的 1mol 钠，从初始状态到终止状态相当于在 T_2 温度下从 p_2 等温膨胀到 p_4 。

3.2. 性能

AMTEC 主要性能有电流-电压关系、比功率和效率。

3.2.1. 电流-电压关系

AMTEC 的电流-电压关系可由式 (27) 推导出来。推导时假定 BASE 在 T_2 时是等温过程和钠蒸气在 BASE 的低压边是理想气体。得到的电流-电压关系式如式 (28) 所示。

$$V = A - B \ln(i + \delta) - iR_B \quad (28)$$

式中 A, B ——决定于温度的参量；

i ——电流密度；

$\delta = p_1 F (2\pi M R T_1)^{-1/2}$ 代表 P_4 ($i=0$)，即钠从冷凝器蒸发时在电极处产生的压力；

R_B —— β' -氧化铝的电阻。

绘成曲线，电流-电压关系如图 14 所示。

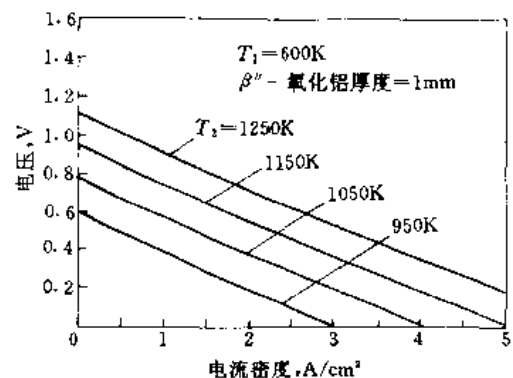


图 14 电流-电压关系

3.2.2. 比功率

对于能量转换器，在许多应用中，比功率，kW/kg 是一个重要参量。AMTEC 的比功率主要决定于功率密度 W/cm^2 。对于一个理想电极，功率密度是乘积 V_i ，最大功率密度是 T_2, T_1 和 BASE 的厚度的函数，减小 BASE 的厚度可以增大功率密度。最近，BASE 为 0.08cm 时，功

率密度可达 $3\text{W}/\text{cm}^2$ 左右, 比功率可达 $0.5\text{kW}/\text{kg}$ 以上。功率密度与电流密度的关系如图 15 所示。

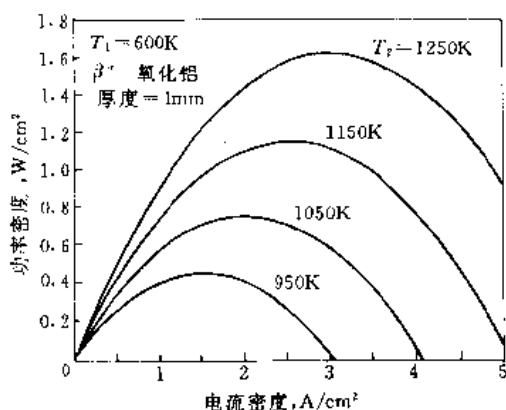


图 15 功率密度与电流密度的关系

3.2.3. 效率

有负载下, AMTEC 的效率是电极的功率密度除以单位电极面积所需的总输入热量, 如式 (29) 所示, 即:

$$\eta = \frac{V_i}{i\{V + [L + C_p(T_2 - T_1)]F^{-1}\} + Q} \quad (29)$$

式中 iV ——相当于输出功率的热量;

iLF^{-1} ——钠汽化所需的热量;

L ——汽化热, $89\text{kJ}/\text{mol}$;

$iC_p(T_2 - T_1)F^{-1}$ ——把比热容 $C_p=30\text{J}/\text{K}$ 的 1mol 液体钠从 T_1 升高到 T_2 所需的热量;

Q ——杂散热量损耗, 如电引线和 BASE 支撑结构的热传导的热损耗和由多孔电极辐射到冷凝器的热损耗。

效率与电流密度的关系曲线 (以杂散热量损耗 Q 为参变量) 如图 16 所示。AMTEC 的效率理论上可达 40% ^[11~13], 实际在高温为 1073K , 低温为 473K 下, 已测得 19% 的效率^[11]。

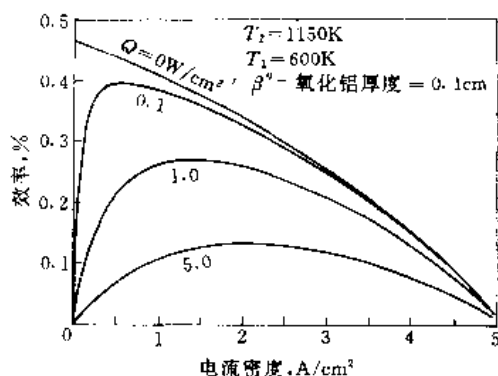


图 16 效率与电流密度的关系曲线杂散损耗 Q 为参变量

4. 应用

上述三种发电方式具有的优点是: 效率与大小无关, 可做成模块结构, 无活动部件, 工作安静, 可靠性高, 易维修, 经久耐用, 与环境兼容, 无污染等等。但也有其缺点, 目前效率还不够高, 功率比较小, 比功率较低, 造价较高等等。所以现在尚多用于特殊用途, 如用作遥远地方的电源: 像宇宙飞船、深空探测器、等离子电推进器、空中平台等等; 还可用于通信中继站、气象站、军事装备、旅游车、度假村、工地、潜艇等地方。由于它们的效率与大小无关, 所以可以做成模块结构的发电系统。其单元小便于制造, 而多个模块互相连接起来, 形成阵列, 就可以得到大功率系统。可广泛用于局部发电。相对于现在的集中供电来说, 将大大降低能耗, 避免了传输中的电能损耗。可节约资金, 一个人的投资可以化为许多小投资。发电量可按需要逐步增长。这类发电方式的另一重要可能用途是用作普通蒸汽发电厂, 特别是核电站的高温顶部循环器。它们利用燃料的高温热能, 而排出 800K 的余热用于产生蒸汽。这将使发电厂的总效率提高 $10\sim 15\%$ 。

这类把热能直接转换成电能的发电机是功率限制的、低电压、大电流、直流电机。这类电机输出的电压很低, 都要用直流到直流变换器, 或直流到交流变换器把电压升高到可以应用的水平。

适用于这类发电机的能源有核能、矿物燃料、太阳能等。

在国际上, 美国、前苏联和西欧都早于 50 年代即开始致力于这类热电能转换的研究, 并取得成功, 用于实际^[2,14,15]。

4.1. 温差电偶式热电能转换器^[3]

由于塞贝克效应是可逆的, 所以这种热电能转换器可以做成发电机, 也可做成致冷机。这种热电能转换器受到所用半导体材料性质的限制, 只能在较低温度下 (1000°C 以下) 工作。

温差电偶的最基本组件结构多是 π 形, 如图 17 (a) 所示。由于塞贝克系数高的仅 $200\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 左右, 必须很多温差电偶串联方能提供可用的功率。所以多做成级联或分段结构。级联结构如图 17 (b) 所示。其上一级排出的热量将是下一级的热量输入。这种结构用于致冷多于发电。分段结构如图 17 (c) 所示。温差电偶的分支是由不同材料面接到一起做成的。这种结构用于发电多于致冷。

温差电偶材料的制备可用热压、冷压烧结、多晶浇铸或拉单晶技术。元件一般做成圆柱形。尺寸为外径 0.6cm , 长 0.6cm 到外径 1.2cm , 长 2.5cm 。串联时, 对于 Bi_2Te_3 常用镍和铜; 对于 PbTe 常用钨或铁; 对于 Si -

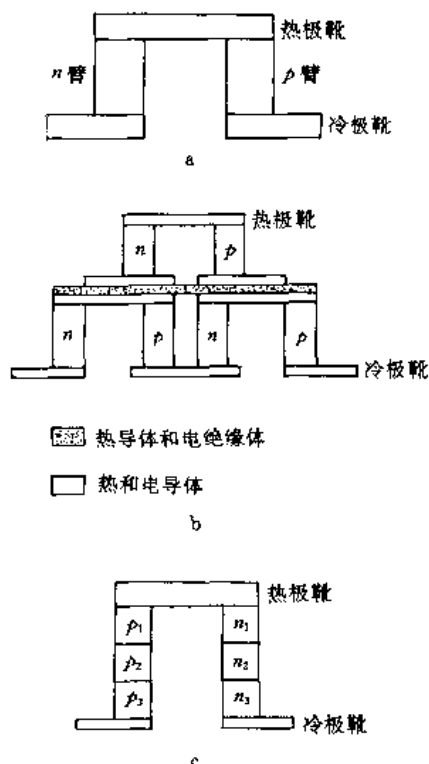


图 17 温差电模块结构

a. π 结构; b. 级联结构; c. 分段结构

Ge 则常用 Mo 或 Nb^[16]。

要把温差电材料做成组件,用组件构成实际器件遇到许多化学和冶金问题。例如,获得和维持温差电材料与冷热极靴之间的低电阻接触、防止极靴材料向温差电材料内部扩散、温差电材料表面氧化和蒸发所引起的温差电性能变坏,以及维持组件在实际器件中受周期应力作用时的机械稳定性等等。这些问题对于发电是很严重的,因为是在高温下工作,对于致冷则不那么严重。

这类发电机在七八十年代发电效率已达到 7~10% (在 1000℃ 以下),平均寿命为 2 年左右。致冷时, ΔT_{\max} 为 70~75℃ (从室温起),平均寿命为 10 年以上。

4.1.1. 发电^[3]

利用太阳能作热源的发电机在 60 年代已研制出来,用于空间飞行器,但未得到发展。

美国、前苏联和西欧已研制成一系列用矿物燃料的发电机。商品发电机的输出功率为 10~100W,比功率为 1W/kg 左右,效率为 2~4%,价格约为 60 美元/W。军事上野外应用的这类发电机,功率达到 500W,比功率为 17W/kg,效率为 3% 左右,在 10m 之外就听不到声音。

发展最多的还是以核能为热源的发电机,因为核能

(反应堆和放射性同位素)体积小、重量轻、寿命长、能量密度大。已研制出 hW 级的(如 SNAP 系列)和 kW 级的发电机^[2]。一种结构的例子,如图 18 所示。

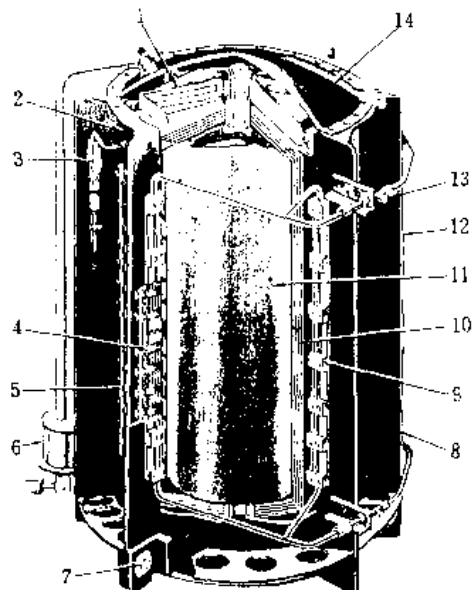


图 18 空间用 hW 级温差电式发电机 (RTG)

1—端盖; 2—敏外壳; 3—气体控制装置; 4—单个 Si-Ge 温差电偶; 5—电偶固定螺钉; 6—减压装置; 7—自动调节支架; 8—转换器; 9—冷却系统的冷却管; 10—多层绝缘; 11—热源; 12—肋/翅; 13—冷却系统连接; 14—敏穹顶

文献[17]报道美国自 1961 年到 80 年代初在 19 个空间系统中一共用了 34 个放射性同位素温差电发电机 (RTG)。其中有国防部发射的导航和通信卫星; 美国宇航局 (NASA) 发射的雨云 (Nimbus)、阿波罗 (Apollo)、先锋 (Pioneer)、海盗 (Viking) 和旅行者 (Voyager) 飞船。RTG 的输出功率为 2.8~159.6W, 都很好地完成了任务。

现将美国宇航局为空间计划研制的一系列 RTG 列于表 1。从表 1 可见,起初主要用 PbTe 作温差电偶材料,现在将为 Si-Ge 所代替。这类发电机的功率为几十到几百瓦,比功率为 4W/kg 左右,效率为 6~7%。

文献[18]报道,1992 年美国有 9 个核能 RTG 在空间轨道上,其中 8 个是放射性同位素的,1 个是反应堆的。文献[19]报道用 Si-Ge 合金作温差电偶的 RTG,功率为数百瓦,装在旅行者飞船 I 和 II 上,已在空间运行 12 年,最后,以高分辨地显示了海王星的月亮之后完成了任务。文献[20]报道了用于着陆火星的密堆集阵列 (close-pack-array) PbTe/TAGS RTG,功率为 3~20W,比功率为 3.7W/kg。文献[21, 22]报道很多空间任务需要 10kW 到 7MW 的电功率,SP-100 计划用快反应堆,

表 1 核能温差电发电机 (RTG)^[3]

名 称	功率 W	重量 kg	比功率 W/kg	温差电 材料	热源	T_2 ℃	T_1 ℃	效率 %	应 用
SNAP1	85	79.5	1.07	PbTe	¹⁴⁴ Ce	538		2.8	示范
SNAP3	2.5	2.3	1.09	PbTe	²³⁸ Pu	510		3.75	国防部卫星
SNAP7A	10	849	未最佳化	PbTe	⁹⁰ Sr	484	49	6	光浮标
SNAP7B	60	2088	未最佳化	PbTe	⁹⁰ Sr	484	69	6	灯塔
SNAP7C	10	849	未最佳化	PbTe	⁹⁰ Sr	493	60	6	大西洋气象站
SNAP7D	60	2088	未最佳化	PbTe	⁹⁰ Sr	516	93	6	海洋气象站
SNAP7E	7	2724	未最佳化	PbTe	⁹⁰ Sr	482	38	6	深海声信标
SNAP9A	25	12.3	2.03	PbTe	²³⁸ Pu			5	国防部卫星
SNAP10A	500	295	1.69	Si-Ge	核反应堆	499	328	1.6	空间电源发电机
SNAP11	25	13.6	1.84	PbTe	¹⁴⁴ Ce	524	177	3	美国宇航局探测器
SNAP19	30	13.6	2.21	PbTe	²³⁸ Pu	500		5	美国宇航局气象卫星
先锋/海盗	35	14	2.5	TeSbGe Ag/ PbTe	²³⁸ Pu	540	180	7.1	研究木星、土星、火星
SNAP27	63.5	19.4	3.27	PbTe	²³⁸ Pu	610	275	4.4	月球任务
MHW	155	36.3	4.27	Si-Ge	²³⁸ Pu	1000	300	6.7	旅行者飞船

注: SNAP—核能辅助电源系统; MHW (multihundred watt) —数百瓦级。

温差电能量转换, 设计了 100kW 级的发电机进行试验, 以解决技术问题。设计要求安全、10 年寿命和重量轻。这类发电机可做成很小功率的, 用于心脏起搏器。它用电脉冲刺激心肌来控制心律。所需功率仅 $3\mu\text{W}$ 左右, 用 ²³⁸Pu 作能源^[3]。文献 [23] 报道了用商品温差电模块做成的温度控制系统, 在 230~330K 范围内, 可保持温度稳定在 10^{-3}K 。文献 [24] 报道了输出功率不足 $1\mu\text{W}$, 输出电压为几 V 的 RTG, 用作用户煤气的自动控制电源。

4.1.2. 致 冷^[3]

实际应用中, 如图 17 (a) 所示的 π 形温差电偶组成组件, 它是电串联、热并联。通常一个组件是一个实用的最小单元。用户可按实际需要决定所用组件的数量。在室温附近工作时, 多用 Bi_2Te_3 材料。组件有不同大小、形状、工作电流、工作电压、不同温差电偶数和不同热抽运能力。

温差电偶组件一般具有 1~4W 的热抽运能力, 因此大型致冷机就需要大量的组件, 价格昂贵。但在低于 600W 的应用方面, 则这种致冷机的性能系数 Y 比通常的蒸气-压缩法的高。因此这类致冷机一般限于小型的特殊应用方面, 如电子部件冷却、恒温室、恒温槽等; 小型商用致冷系统, 如奶油冷却器、饮料自动售货机; 游乐场所的室外商场; 医药和实验室仪器仪表, 如冷探针、露点比重计、浸液冷却器、X 射线光谱仪的冷却等; 军事上则用于潜艇舰队的冷却系统、巡航导弹上电子元件的冷却等。

4.1.3. 温差电材料

温差电材料的性能对这种发电型式的应用有着决定性影响。前面已经介绍过金属的塞贝克系数很小, 多不宜用作这类热能转换的材料, 而主要用半导体。这从表 2 可以看出。

表 2 金属和半导体在室温下的温差电性质

物 质	塞贝克系数 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$	电导率 S/cm	热导率 $\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$	品质因数 K^{-1}
Cu	2.5	5.9×10^9	3.96	9.3×10^{-7}
Ni	18	1.5×10^5	0.87	5.6×10^{-5}
Bi	75	8.6×10^3	0.08	6.0×10^{-4}
Ge	200	1000	0.636	6.3×10^{-7}
Si	200	500	1.133	1.8×10^{-5}
InSb	200	2000	0.17	4.7×10^{-4}
InAs	200	3000	0.315	3.8×10^{-4}
Bi_2Te_3	220	1000	0.02	2.3×10^{-3}
ZnSb	170	556	0.03	5.8×10^{-4}

据此, 对很多材料, 包括金属、合金、化合物和化合物的混合物, 进行了化学、物理和温差电性能的检验。现在已研制定型的温差电材料汇总于图 19, 它们的性能汇总于表 3。

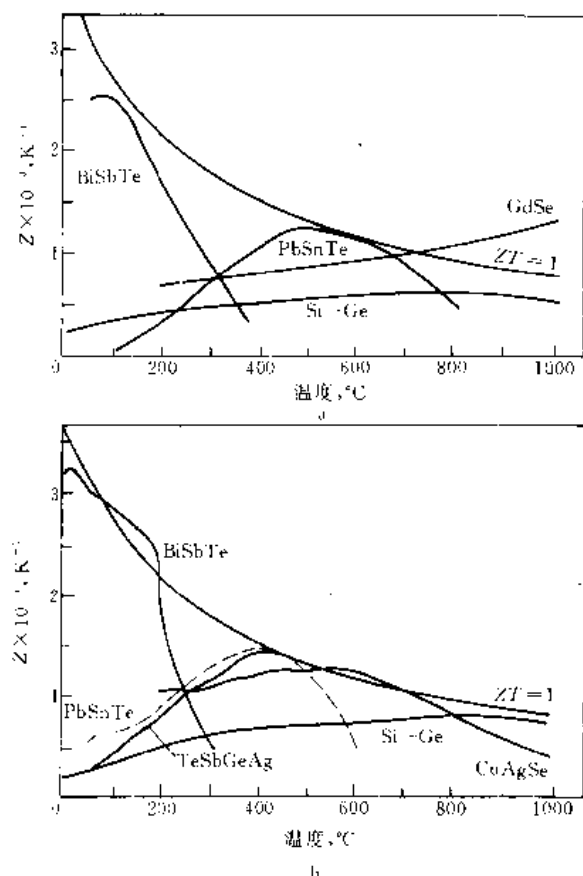


图 19 品质因数 Z 与温度 T 的关系曲线
a. n 型材料; b. p 型材料

表 3 温差电材料的性能

材 料	能源 E_g eV	熔点 $^{\circ}C$	类 型	Z_{max}, K^{-1}	$Z_{max}T_2$	最高工 作温度 $^{\circ}C$
Bi_2Te_3	0.15	585	n 或 p	2.0×10^{-3}	0.6	250
$BiSb_4Te_{7.5}$			p	3.3×10^{-3}	0.99	250
Bi_2Te_2Se	0.3		n	2.3×10^{-3}	0.69	250
$PbSnTe + MnTe$	0.3	904	n 或 p	1.5×10^{-3}	1.00	400
$Si_{78}Ge_{22}$	1.0	1215	n	0.63×10^{-3}	0.70	1000
$Si_{78}Ge_{22}$	1.0	1215	p	0.80×10^{-3}	0.91	1000
$TeSbGeAg$	0.6	576	p	1.40×10^{-3}	0.56	400
$Cu_{1.97}Ag_{0.03}Se$			p	1.23×10^{-3}	0.95	900
$GdSe_2$			n	1.25×10^{-3}	1.59	1000

从图 19 可看出,不同的温差电材料只有在特定的温度范围内才能得到最高效率。在已定型材料中,应用较多的有: Bi_2Te_3 、 $PbTe$ 和 $Si-Ge$ 合金。它们的工作温度分别为 450K、750K 和 1250K。从表 3 可看出,优良的温

差电材料的特征是 $Z_{max}T_2$ 值接近于 1。

应用中转换效率 η 十分重要, η 的提高意味着燃料的节省,或是意味着输出同样功率发电机可缩小、减轻。提高 η 的办法:一是提高工作温度,另一是增大材料的品质因数 Z ($=\alpha^2/(\rho K)$),因此进一步对温差电材料的研究集中于提高品质因数 Z 和工作温度 T_2 。可能的新温差电材料如下^[25]。

(1) 改进的 $Si-Ge$ 合金 $Si-Ge$ 合金的 Z 小是由于热导率高。解决办法有二:一是掺杂少量 III-V 族元素^[4,26],另一是减小晶粒尺寸。 $SiGe-GaP$ 与 $Si-Ge$ 比,热导率下降了 50%。晶粒尺寸为 $5\mu m$ 时,与单晶比,热导率下降 28%。 Z 可以增大到 $0.85 \sim 0.90 \times 10^3 K^{-1}$ 。还有报道向 $Si-Ge$ 中掺 $B_{0.5}P$ 的^[27]。

(2) 改进的 $PbTe$ $PbTe-SnTe$, $PbTe-GeTe$ 与 $PbTe$ 相比热导率下降 11~13%。晶粒尺寸为 $1\mu m$ 时,与单晶相比,热导率下降 4~6%。

(3) 硒化物 硒化物在已知的材料当中品质因数 Z 最高(在 800~1200K 范围内)。但要在保护气体中工作,因为它与空气、水起作用。在 550K 以下工作亦有困难。 p 型 $Cu_{1.97}Ag_{0.03}Se_{1.0081}$ 和 n 型 $GdSe_{1.45}$ 的温差电转换效率可达 10%。

(4) 硼基材料 β 硼可在高温下工作,晶格热导率低,带隙为 1.3eV,熔点为 2315K,蒸气压低于 $1.01 \times 10^{-6} Pa$ ($10^{-11} atm$) (在 1473K 下),机械强度高。最有效的掺杂剂为 Ca, V, Cr。在室温下, $B_{100}V$ 的塞贝克系数为 $76\mu V/K$,电导率为 $3.8 \times 10^3 S/cm$; $B_{100}VNi$ 的塞贝克系数为 $70\mu V/K$,电导率为 $2 \sim 3 \times 10^3 S/m$ 。

(5) 硼-碳 使用温度为 1470K,可以在高于 1500K 下工作。在 1273K 下,电导率为 $3.5 \times 10^3 S/cm$,热导率为 $5 W/(m \cdot K)$, $Z = 0.4 \times 10^{-3} K^{-1}$,塞贝克系数为 $250\mu V/K$ 。 $B_{13}C_2$ 的电导率最大, B_4C 性能不好,现在集中研究 B_5C 。

(6) 稀土硫化物 硫化镧 LaS_R , $1.33 < R < 1.50$ 时,为半导体。硫化镧有自掺杂特性,热导率较低 [$1.2 \sim 2.0 W/(m \cdot K)$],熔点较高,在 2223K (La_2S_3) ~ 2393K (La_3S_4) 之间。在 1273K 下, $Z > 0.5 \times 10^{-3} K^{-1}$ 。而镱 (Yb)、钪 (Sc)、铒 (Er)、镨 (Lu) 的硫化物^[28]都是 n 型导电,都可在 1300K 或更高温度下工作。

(7) 硅化钨 文献 [29] 报道硅化钨品质因数 Z 是普通 $Si-Ge$ 的 4 倍。

(8) 非晶半导体 文献 [30] 报道非晶半导体具有低的热导率,高的塞贝克系数,是有希望的温差电材料。

4.2 热电子发射式热能转换器

这种型式的转换器由于在较高温度下 (1000 $^{\circ}C$ 以上) 才有足够大的发射电流密度,所以它是一种高温工作的

器件。这种发电机排热温度高,典型为 1000K,系统的体积小、重量轻;这种发电机有进一步发展的余地,如核燃料储量可以增加,工作温度可向更高温度推进;这种发电机从 kW 级到 MW 级,在技术上可按比例放大,无需重新研制。

美国、前苏联、西欧在这方面都做了大量工作^[2,14,15]。

前苏联 70 年代报道的黄玉 (топаз) 系列^[31,32]用的是 Na, K 冷却、ZrH 作缓冲剂的反应堆,5-单元“手电筒”式热电子燃料元件;发电 5~10kW,寿命 3000~5000h;曾用于宇宙 (космос) 号空间实验室。

1965 年报道了雏菊 (Ромашка) 反应堆^[2],它是固体传导冷却,UC₂ 堆芯,高温块反应堆。最高工作温度为 2200K 左右,工作两年性能无变差迹象。用 Si-Ge 温差发电时,功率为 0.5~1.0kW 用热电子发电时,功率为 5~10kW。并声称堆内热电子反应堆是发电量在 5~10kW 和以上的最合适的系统。

在美国,1966 年报道了太阳能热电子 (SET) 计划^[33]。SET 计划的转换器是平行板结构,发射体面积为 2~4cm²,发射体工作温度为 2000K,试验发电机的功率密度为 25W/cm²。美国国防部、能源部和宇航局联合发起的 SP-100 计划目标是到 90 年代提供空间用核能电源系统^[34]。功率范围在几十到几百 kW。文献 [33] 报道了小型紧凑的空间用核能电源系统 Star-C,反应堆设计以前苏联的雏菊反应堆为基础,输出功率为 5~25kW。

联邦德国和法国在 60 年代联合进行了 ITR 计划^[2]。

热电子转换器由于造价高,尚未见在地面上应用的报道,但美国从 70 年代起就转向地面应用的研究,显然应用潜力是大的。最吸引人的应用是作为一般发电厂的顶部循环器和回热利用^[35~37]。作为顶部循环器可以把一般发电厂效率从 36% 提高到 50% 或更高。这一提高可节省 25% 的燃料,而减少热污染和冷却水需求 40%,这是因为汽轮机发电的工作温度范围为 810~310K,而燃烧温度可达 2750K,热电子转换器的工作温度为 2200~810K,正好利用了高温段的能量。

热电子发电机也是低电压、大电流器件,所以要用多个发电元件串并联才能得到可用的电压和功率。例如 Star-C^[33]是由 10×20 个热电子单元串并联组成的。每个单元输出电压为 0.86V,电流密度为 16A/cm²,负载阻抗为 0.024Ω,总输出电压为 15.7V,输出电流为 640A,输出功率为 10kW,每个单元的结构如图 20 所示。由单元组成的元件如图 21 所示。整个转换器如图 22 所示。这类发电机一般有几年的寿命。损坏多半是由于反应堆放出的气体 (氦、氙) 使发射极肿胀,造成阴阳极间短路,或者是由于快中子击穿绝缘材料。

这类发电机所用核燃料为 UO₂ 或 UO₂UC。

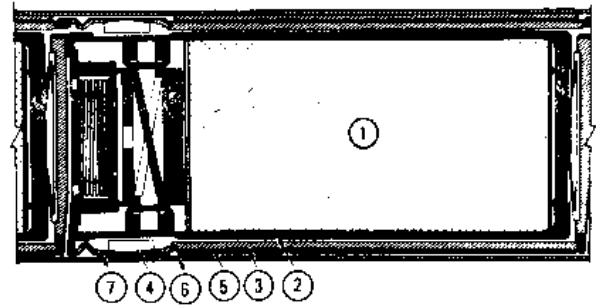


图 20 热电子燃料元件功能图

①—核燃料;②—发射体(钨);③—收集极(铯);④—绝缘密封(氧化锂/铯);⑤—外壳(铯-1%铅);
⑥—绝缘涂层(氧化铝)

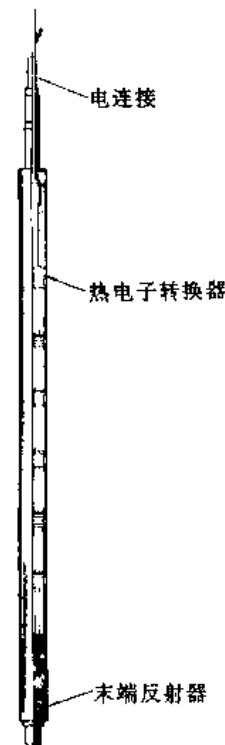


图 21 芯内热电子燃料元件 (TFE)
热电子转换器共 6 个

阴阳极材料对这类发电机的性能有很大影响,需要阴极材料的逸出功高,阳极材料的逸出功低。文献报道用做阳极材料的有: Ni, Nb, Mo, LaBb, ZnO, BaO, SiO 等;用做阴极材料的有: Mo, W, Re, Nb, Pt, Ir, Rh, ThO₂, HfC, Y-B, LaBb, Mo1w/o Al₂O₃, Mo-Cr₂O₃, Mo-Al₂O₃Cr₂O₃, WPt, WRh, W-Al₂O₃, W3.6w/o Re 0.33w/o ZrC, W-TiN-SiC 等。

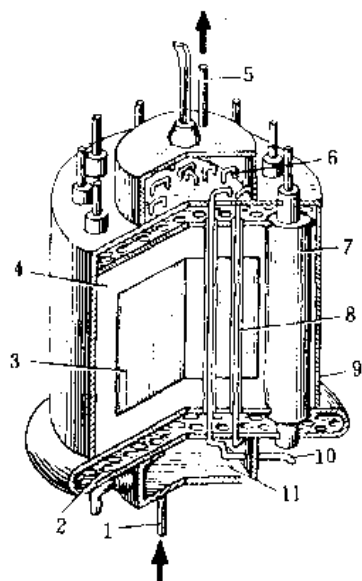


图 22 热电子反应堆结构图

1—大气进口；2—冷却剂；3—氧化锆减缓剂；4—铍反射器；
5—铯出口；6—TFE 连接室；7—旋转圆筒；8—TFE；
9—反应堆容器；10—电流引线；11—TFE 连接室

4.3. 热再生电化学式热电转换装置^[11,38]

AMTEC 尚未达到实用阶段,但由于它的效率高,可达 40%;比功率大,可大于 0.5kW/kg;所以无疑是大有应用前途的。

文献 [38] 设计了一个小功率 (约 800W) AMTEC 系统。为了与放射性同位素温差发电机 (RTG) 相比较,所用构型与探测木星用的伽利略 (Galileo) 计划中的 RTG 相似。AMTEC 用了 18 个单元模块 ($5.38 \times 9.8 \times 9.4 \text{ cm}^3$), 堆叠在一起, 放在一个圆柱壳体中, 总长约 100cm, 总热量输入为 4.5kW。设计时以冷凝器的辐射率为参变量, 并考虑了钠回路、电引线电阻、电极薄膜电阻、温差电电压降、结构支撑热传导和热辐射等。获得的性能如表 4 所示。由表 4 可见, 在冷凝器的辐射系数为 0.15~0.05 时, 此 AMTEC 系统的比功率为 14.1~17.3W/kg。它优于现有 RTG 的水平: 5.2W/kg, (系统的功率为 290W, 效率为 6.5%), 甚至优于改型的 RTG 的水平: 10W/kg。

还设计了以核反应堆作热源的 AMTEC 系统, 反应堆热量为 1.5MW, $T_2=1250\text{K}$; $T_1=700\text{K}$; 每个单元的工作点为: 2.5A/cm², 0.6V, 15W/kg; BASE 厚为 0.5mm; 单元电极的总面积为 23.9cm²; 产生净电功率为 360kW, 输出电压为 200V, 系统效率为 24%。设计时的考虑同于小功率系统, 这个 AMTEC 反应堆的重量, 包括反应堆和屏蔽、反应堆热管、辐射器热管、变换器和冷

凝器, 估计约为 3700kg, 获得的比功率约为 100W/kg, 或重量比为 10kg/kW, 它优于用先进温差电材料的 SP-100 反应堆的设计重量比 11.5~17kg/kW (电功率为 250kW)。

文献 [39] 设计了圆筒形 AMTEC, 它用 1.0μm 以下的钨和钼薄膜作多孔电极, 钼或镍作集电极。用厚 0.5μm 的钼电极时, 在 1200K 时, 功率密度为 0.4W/cm²; 用厚 0.5μm 钨电极、在 1180K 时, 功率密度为 0.35W/cm²。

表 4 设计的小功率 AMTEC 系统的工作特性

项 目	指 标		
总热功率, W	4500	4500	4500
T_2 , K	1150	1150	1150
T_1 , K	600	600	600
BASE 厚, cm	0.1	0.1	0.1
电极热发射率	0.2	0.2	0.2
冷凝器热发射率	0.05	0.1	0.5
单元电压, V	0.67	0.67	0.67
单元电流密度, A/cm ²	1.4	1.4	1.4
单元数	192	192	192
单元的总面积, cm	1176	1030	970
一个单元的面积, cm ²	6.1	5.4	5.1
串接端电流, A	8.6	7.5	7.1
净电功率, W	382	776	717
系统效率, %	19.7	17.2	15.9
重量, kg	51	51	51
系统比功率, W/kg	17.3	15.2	14.1

文献 [40] 报道了两种型式的发电单元, 一是平行板式, 其开路电压为 0.98V, 短路电流密度为 1.8A/cm², 最大功率密度为 0.34W/cm²; 另一是圆筒型, 其开路电压为 1.39V, 最大功率密度为 0.44W/cm²。

文献 [41] 所报道的进行的实验研究表明, 在钠的温度为 1077K 时, 每个单元的开路电压为 1.37V, 最大功率为 7.89W, 最大功率密度为 0.4W/cm²。

AMTEC 的性能与所用多孔电极材料的关系极大, 现在多用钼作电极。文献 [42] 报道了 Mo, WPt, WRh 和 TiN 电极, 这些电极, 在 1100~1250K 时, 获得的稳定的最大功率密度为 0.4~0.8W/cm²。文献 [43] 对 WPt 和 WRh 电极进行了研究, 在 1100~1200K 时, 功率密度为 0.7W/cm²。文献 [44] 对多种金属氮化物 (NbN, TiN, ZrN), 金属碳化物 (Mo₂C, NbC, WC, ZrC, TiC) 进行过研究, 认为 TiN, TiC, NbN 和 NbC 可能代替 Mo 作为多孔电极材料。

参考文献

- [1] Ewell, R., "Energy Conversion for Megawatt Space

- Power Systems", in "Proc. 18th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.", vol. 1, pp. 87~93, Orlando, FL, USA, 21~26, Aug., 1983.
- [2] Welch, J. R., Rasor, N. S., Britt, E. J., Fritzpatrick, G. O., "Thermionic Space Reactions Overview", in "Proc. 18th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.", vol. 1, pp. 170~178, Orlando, FL, USA, 21~26 Aug., 1983.
- [3] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 22, pp. 900~917, 1983.
- [4] Slack, S. A., Hussain, M. A., *J. Appl. Phys.*, **70**(5), 2694~2718(1991).
- [5] Wilson, V. C., *J. Appl. Phys.*, **30**(4), 475~481(1959).
- [6] Grattidge, W., "Thermionic Converters, Nuclear Heat, and Power Generation", in "IRE Int. Convention Record (USA)", vol. 8, pt. 9, pp. 54~65, 1960.
- [7] Langmuir, I., Compton, A. H., *Rev. Modern Phys.*, **3**(2), 191~257(1931).
- [8] Webster, H. F., *J. Appl. Phys.*, **30**(4), 488~492(1959).
- [9] Houston, J. M., *J. Appl. Phys.*, **30**(4), 481~487(1959).
- [10] Weber, N., *Energy Conversion*, **14**(1), 1~8(1973).
- [11] Cole, T., *Science*, **221**(4614), 915~920(1983).
- [12] Masuda, T., *Res. Electrotech. Lab. (Japan)*, (904), 1~63 (Nov. 1989).
- [13] Westhofen, B., *Mod. Power Syst. (UK)*, **10**(12), 21, 23, 25(1990).
- [14] Rasor, N. S., "A Summary of USSR Thermionic Energy Conversion Activity", in "Proc. 13th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.", vol. 3, pp. 1904~1908, San Diego, Cal. USA, 20~25, Aug., 1978.
- [15] Грязнов, Г. М., *Изв. Акад. Наук СССР*, **29**(6), 24~33 (1991).
- [16] Rowe, D. M., "Thermoelectric Power Generation (Commissioned IEE Review)", in "Proc. IEE", vol. 125, pp. 113, 1194, 1978.
- [17] Bennett, G. L., Lombardo, J. J., Rock, B. J., "US Radio-Isotope Thermo electric Generator Space Operating Experience", in "Proc. 18th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.", vol. 3, pp. 1044~1055, Orlando, FL, USA, 21~26, Aug., 1983.
- [18] Bartram, B. W., Tammar, S. R., "Aging Effects of US Space Nuclear Systems Currently in Orbit", in "AIP Conf. Proc. (USA) (Ninth Symp. on Space Nuclear Power System)", no. 246, pt. 3, pp. 929~936, Albuquerque, NM, USA, 12~16, Jan., 1992.
- [19] Rosi, F. D., "The Research and Development of Silicon-Germanium Thermoelement for Power Generation", in "Modern Perspectives on Thermoelectrics and Related Materials Symposium", pp. 3~26, Anaheim, CA, USA, 1~2, May, 1991.
- [20] Brittain, W. M., "Application of PbTe/TAGS CPA Thermoelectric Module Technology in RTGs for Mars Surface Missions", in "AIP Conf. Proc. (USA) (Ninth Symp. on Space Nuclear Power System)", no. 246, pt. 2, pp. 743~748, Albuquerque, NM, USA, 12~16, Jan., 1992.
- [21] Armijo, J. S., Josloff, A. T., Matteo, D. N., "SP-100 Status and Technology Accomplishments", in "Trans. Am. Nucl. Soc. (USA) (1989 Annual Meeting of the American Nuclear Society)", vol. 59, pp. 3~4, 1989, Atlanta, GA, USA, 4~8, June, 1989.
- [22] Truscello, V. C., "The SP-100 Power System", in "AIP Conf. Proc. (USA) (Ninth Symposium on Space Nuclear Power System)", no. 246, pt. 1, pp. 1~23, Albuquerque, NM, USA, 12~16, Jan., 1992.
- [23] van Baak, D. A., *Am. J. Phys. (USA)*, **60**(9), 803~815 (1992).
- [24] Rowe, D. M., Morgen, D. V., Kiely, J. H., *Electron. Lett.*, **25**(2), 166~168(1989).
- [25] Rowe, D. M., *Applied Energy*, **24**(2), 139~162(1986).
- [26] Scoville, A. N., Bajjar, C., "High Figure-of-Merit n-type SiGe-GaP Alloy, IECEC-91", in "Proc. 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.", vol. 3, pp. 224~229, Boston, MA, USA, 4~9, Aug., 1991.
- [27] McLane, G., Raag, V., Danielson, L., Wood, C., Vandersande, J., "Properties of Silicon-Germanium Thermoelectric Alloys with Additives", in "Proc. 32nd International Power Sources Symposium", pp. 70~75, Cherry Hill, NJ, USA, 9~12, June, 1986.
- [28] Takeshita, T., Beandry, B. J., Gshneidner, K. A. Jr., "The Rare Earth Surfides R_2S_{3-x} ($R=Sc, Er$ and Lu) as High Temperature Thermo-electric Elements", in "Proc. Fourth International Conf. on Thermo-electric Energy Conversion", pp. 43~47, Arlington, TX, USA, 10~12, March, 1982.
- [29] Ohta, T., Vining, C. B., Allevato, C. E., "Characteristics of a Promising New Thermoelectric Material, Ruthenium Silicide, IECEC-91", in "Proc. 26th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.", vol. 3, pp. 196~201, Boston, MA, USA, 4~9, Aug., 1991.
- [30] Ovshinsky, S. R., "Potential of Amorphous Semi-Conductors for Thermoelectrics", in "Proc. 14th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.", vol. 2, p. 1809, Boston, MA, USA, 5~10, Aug., 1979.
- [31] Богуш, И. П., Грязнов, Г. М., Жаботинский, Е. Е., Макаров, А. Н., Сербин, В. И., Труханов, Ю. Л., *Атомная Энергия*, **70**(4), 211~214(1991).
- [32] Богуш, И. П., Грязнов, Г. М., Жаботинский, Е. Е., Макаров, А. Н., Сербин, В. И., Труханов, Ю. Л., Виздалов, А. В., Зродин, А. З., Пупко, В. Я., *Атомная Энергия*, **70**(4), 214~217(1991).
- [33] Snyder, H. J. Jr., "Star C Space Thermionic Advanced Reactor-Compact", in "21st Intersociety Energy Conversion Engineering Conf.", vol. 1, pp. 1044~1055, Orlando, FL, USA, 21~26, Aug., 1983.

- sion Engineering Conf. : Advancing Toward Technology Breakout in Energy Conversion", vol. 2, pp. 1318~1319, San Diego, CA, USA, 25~29, Aug. , 1986.
- [34] Josloff, A. T. , "SP-100 System Design and Technology Progress", in "AIP Conf. Proc. (USA) (Ninth Symp. on Space Nuclear Power System)", no. 246, pt. 1, pp. 363~371, Albuquerque, NM, USA, 12~16, Jan. , 1992.
- [35] Begg, L. L. , Fitzpatrick, G. O. , "Zero-the World's Largest Thermionic Converter", in "Proc. 14th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf. ", pt. II, pp. 1862~1867, Boston, MA, USA, 5~10, Aug. , 1979.
- [36] Dobrokhotoov, V. I. , Karetnikov, D. V. , Maraginskii, R. N. , *Therm. Eng. (GB)*, **26** (9), 566 (1979); *Теплоэнергетика, Акад. Наук СССР*, **26**(9), 2~7(1979).
- [37] Fitzpatrick, G. O. , Allen, D. T. , McVey, J. B. , "Cascaded Thermionic Converter", in "AIP Conf. Proc. (USA) (Ninth Symp. on Space Nuclear Power Systems)", no. 246, pt. 3, pp. 1359~1367, Albuquerque, NM, USA, 12~16, Jan. , 1992.
- [38] Bankston, C. P. , Cole, T. , Jones, R. , Ewell, R. , *J. Energy(USA)*, **7**(5), 442~448(1983).
- [39] Wheeler, B. L. , Williams, R. M. , Jeffries-Nakamura, B. , Lamb, J. L. , Loveland, M. E. , Bankston, C. P. , Cole, T. , *J. Appl. Electrochem. (UK)*, **18**(3), 418~416(1988).
- [40] Masuda, T. , Tanaka, K. , Honda, T. , Nigkshi, A. , *Bull. Electrotech. Lab. (Japan)*, **53**(1), 22~34(1989).
- [41] Masuda, T. , Negishi, A. , Tanaka, K. , Honda, T. , Fujui, T. , *Trans. Inst. Electr. Eng. Jpn. B(Japan)*, **112-B**, (5), 424~430(1992).
- [42] Underwood, M. L. , Williams, R. M. , Jeffris-Nakamura, B. , Bankston, C. P. , Cole, T. , "Progress in AMTEC Electrode Experiments and Modeling", in "Proc. 23rd Intersociety Energy Conversion Engineering Conf. , Denver, CO, USA, 31, July~5, Aug. 1988. ", vol. 1, pp. 227~233, New York, NY, USA, ASME, 1988.
- [43] Williams, R. M. , Jeffris-Nakamura, B. , Underwood, M. L. , Wheeler, B. L. , Loveland, M. E. Kikkert, S. J. , Lamb, J. L. , Cole, T. , Kummer, J. T. , Bankston, C. P. , *J. Electrochem. Soc.*, **136**(3), 893~894(1989).
- [44] Asakami, I. O. , Tsuchida, K. , Togawa, H. , Kato, A. , *J. Mater. Sci. Lett. (UK)*, **8**(10), 1141~1143(1989).

refenxi

热分析 Thermal Analysis 见分析方法。

reguan

热管 Heat Pipe

徐通明 化学工业部南京化工学院热管研究所

1. 工作原理	450	4.1. 工质与管壳材料的选择	455
1.1. 构成.....	450	4.1.1. 工质与热管工作温度的关系.....	455
1.2. 工作区段.....	450	4.1.2. 工质的品质因数.....	455
1.3. 工作过程.....	450	4.1.3. 工质与管壳、吸液芯材料的相容性.....	456
1.4. 压力平衡.....	451	4.2. 管壳设计.....	456
1.5. 温度分布与热阻.....	451	4.2.1. 管径的确定.....	456
1.6. 传热极限.....	451	4.2.2. 管壳的强度计算.....	456
1.6.1. 粘性极限.....	451	4.2.3. 端盖设计.....	456
1.6.2. 声速极限.....	452	4.3. 传热计算.....	456
1.6.3. 携带极限.....	452	4.3.1. 吸液芯的设计.....	456
1.6.4. 毛细极限.....	452	4.3.2. 传输功率的计算.....	457
1.6.5. 沸腾极限.....	452	4.3.3. 传热极限的校核.....	458
2. 特性	452	5. 热管换热器	458
2.1. 高导热性.....	452	5.1. 特点.....	458
2.2. 良好的等温性.....	453	5.2. 类型.....	458
2.3. 热流密度的可变性.....	453	5.2.1. 气-气式热管换热器.....	458
2.4. 热流方向的可逆性.....	453	5.2.2. 气-液式热管换热器.....	458
2.5. 温度的可控性.....	453	5.2.3. 热管余热锅炉.....	458
2.6. 环境的适应性.....	454	5.3. 设计要点.....	458
3. 类型	454	5.3.1. 传热计算.....	458
3.1. 按工作温度分类.....	454	5.3.2. 流动阻力计算.....	459
3.1.1. 极低温热管.....	454	5.3.3. 检验计算.....	459
3.1.2. 低温热管.....	454	5.3.4. 计算机框图.....	459
3.1.3. 中温热管.....	454	6. 应用	459
3.1.4. 高温热管.....	454	6.1. 化学工业.....	459
3.2. 按工作方式分类.....	454	6.1.1. 大型化肥厂中回收废热.....	459
3.2.1. 有芯热管.....	454	6.1.2. 小型化肥厂中回收工艺过程中的 热量.....	459
3.2.2. 两相闭式热虹吸管.....	454	6.1.3. 热管化学反应器.....	459
3.2.3. 旋转热管.....	454	6.1.4. 各种加热炉中的应用.....	460
3.3. 按形状分类.....	455	6.2. 动力工业.....	460
3.3.1. 圆管形热管.....	455	6.2.1. 锅炉用热管空气预热器.....	460
3.3.2. 平板热管.....	455	6.2.2. 锅炉用热管省煤器.....	460
3.3.3. 径向热管.....	455	6.2.3. 电厂冷却水热管风冷装置.....	460
3.3.4. 大型热管.....	455	6.3. 冶金工业.....	460
3.3.5. 微型热管.....	455	6.3.1. 高炉热风炉的余热回收.....	460
4. 设计	455		

6.3.2. 烧结系统的热回收	460
6.4. 其他领域	460

参考文献	461
------------	-----

热管是一种具有极高导热性能的传热元件,它通过在全封闭预抽真空的管内工质蒸发与凝结时吸收与释放潜热来传递热量。

热管具有很多良好性能。它具有极高的导热系数、良好的等温性、热流方向可逆、冷热两侧的传热面积可任意改变、可远距离传热以及可控制温度等。这些特性是其他传热元件无法具备的。利用热管的这些特殊性能可以解决传热中的许多疑难问题,热管技术至今仍在不断发展,应用领域正在不断扩大。

1942年美国学者 R. S. Gaugler^[1]首先提出了热管的概念,但并未引起重视。60年代初期,美国学者 G. M. Grover^[2]独立地发明了热管,从此热管研究工作得到了发展。1965年美国学者 T. P. Cotter^[3]为热管理论奠定了基础。1973年以来共召开了8届国际热管会议(IHPC),第八届国际热管会议1992年9月在北京召开。

中国在70年代初开始对热管进行研究,80年代初开始了热管的工业应用,90年代国内研究热管的单位有二十多个,生产热管的工厂有数十家,全国二十多个省、市、自治区都有热管工业应用的实例。

由热管组成的热管换热器具有传热效率高、结构紧凑、流体阻损小和有利于控制露点腐蚀等优点,已广泛应用于冶金、化工、炼油、动力、陶瓷、交通、轻纺、机械等行业中,作为废热回收和工艺过程中热能利用的节能设备,取得了显著的经济效益与社会效益。

1. 工作原理

1.1. 构成

普通热管是由三个部分构成:壳体、吸液芯和工质。热管的构成如图1所示。

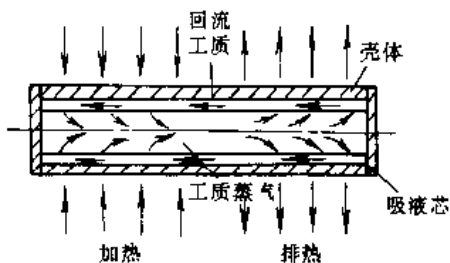


图1 普通热管的工作原理

热管的壳体是一个完全密闭的容器。它的形状根据

工作条件确定,最常用的是圆管形。壳体既要承受内压,也要承受外压。制作热管时必须将壳体内抽成 $1.30 \times 10^{-1} \sim 1.30 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 真空,这是为了提高热管的传热能力,使热管能迅速启动,并能获得良好的等温性。热管工作时,管内充满饱和蒸气,热管壳体应确保无工质蒸气泄漏。

吸液芯是由毛细材料构成,它紧贴在热管的内壁上,工质贮存在吸液芯内,吸液芯所产生的毛细抽力是工质在热管内连续循环流动的主要动力。吸液芯又是冷凝液回流的通道,并可以使工质沿圆周方向均匀分布。

工质是热管传热的载体。通过工质的汽化与凝结将热量从热管的一端传至另一端。热管处于工作状态时,吸液芯中仍贮有工质,而热管内腔中则充满了工质饱和蒸气,工质处于气-液共存状态。

1.2. 工作区段

普通热管根据它与外界热交换的情况可分为三个区段。

- (1) 吸热段 热管向热源吸收热量的区段。
- (2) 绝热段 热管与外界没有热量交换的区段。
- (3) 放热段 热管向冷源(热汇)放出热量的区段。

任何热管都有吸热段与放热段,而绝热段根据具体情况确定设置与否。

热管根据内部工质的传热传质的情况,又可分为三个区段。

- (1) 蒸发段 在蒸发段内的工质吸收汽化潜热而汽化,对应于吸热段。
- (2) 输送段 蒸气在这一区段内流动而不发生相变,对应于绝热段。
- (3) 冷凝段 蒸气在该区段内凝结成液体并释放出凝结潜热,对应于放热段。

1.3. 工作过程

在蒸发段中工质从热源吸收汽化潜热而变成蒸气进入热管的内空腔。在一定的压差下蒸气由蒸发段向冷凝段流动。在冷凝段上蒸气放出凝结潜热而凝结成液体。所放出的热量传给热汇。工质在吸液芯的毛细力作用下,通过吸液芯的毛细通道回到蒸发段。热源连续供热,热汇连续吸热,热管内的的工作过程就连续不断地将热源的热量传递到热汇。由于液、汽相变所需的温差很小,而液、汽相变潜热又比显热要大得多,所以热管可以在极小的温差下传递很大的热量。

1.4. 压力平衡

热管内工质流动的动力是吸液芯提供的毛细压头 Δp_c 。工质在热管内流动需要克服各种流动阻力。工质从液态汽化为蒸气需要有一个液体蒸发压降 Δp_{ev} ，蒸气在热管内腔由蒸发段流动到冷凝段需要有一个蒸气流动压降 Δp_v ，蒸气在冷凝段凝结为液体有一个蒸气凝结压降 Δp_{con} ，液体在吸液芯中回流到蒸发段有一个冷凝液流动压降 Δp_l ，冷凝液的流动方向若与重力加速度方向一致，则液体的重力压头 Δp_g 起到动力作用，反之，重力压降则起阻力作用。

由于 Δp_{ev} 与 Δp_{con} 很小，可以忽略不计。热管稳定工作时，工质在管内压力平衡条件^[4]为：

$$\Delta p_c \geq \Delta p_v + \Delta p_l \pm \Delta p_g \quad (1)$$

热管稳态工作时上式取等号，当冷凝段在蒸发段之上时， Δp_g 取（-）号，反之取（+）号。 Δp_c 、 Δp_v 、 Δp_l 、 Δp_g 单位均为 Pa。

1.5. 温度分布与热阻

热管将热量从热源（温度为 T_1 ）传输到热汇（温度为 T_2 ）需要经过许多传热环节，在每一个传热环节上有一定的温降和一定的热阻。热管的总传热量 Q 、 W 与总温降 ΔT 、 $^{\circ}\text{C}$ ($T_1 - T_2$) 和总热阻 R 、 $^{\circ}\text{C}/\text{W}$ 之间的关系^[5]为：

$$Q = \Delta T / R \quad (2)$$

一般情况下 ΔT 是已知的，因此只要计算出热管的总热阻就能算出一支热管所能传输的热量。热管的总热阻 R 是由热管各个传热环节的热阻所构成，因此必须清楚热管的各部分传热环节。

热管传热的模拟电路^[3]如图 2 所示。热源与热管加热段外壁的传热温差为 ΔT_1 ，相应的热阻为 R_1 ， R_1 的大小取决于热源给加热段外壁的传热方式，传热方式可以是对流、辐射或导热。热管加热段外壁至内壁的传热方式一般为导热，其温差为 ΔT_2 ，相应的热阻为 R_2 。从加热段内壁通过充满工质的吸液芯温降为 ΔT_3 ，相应的热阻为 R_3 ，这种传热方式可以认为是通过固-液复合体的导热。工作液在液-气界面上蒸发需要一个很小的温降 ΔT_4 ，相应的热阻为 R_4 。蒸气在热管内腔中流动由于流动压降而产生的温降为 ΔT_5 ，相应的热阻为 R_5 。在冷凝段蒸气在气-液界面上凝结时温降为 ΔT_6 ，相应的热阻为 R_6 。热流通过冷凝段充满工质的吸液芯所产生的温降为 ΔT_7 ，相应的热阻为 R_7 ，传热方式与加热段通过吸液芯传热相同。热流通过冷凝段管壁温降为 ΔT_8 ，相应的热阻为 R_8 。最后是冷凝段外壁向热汇放热其温降为 ΔT_9 ，相应的热阻为 R_9 。此外通过管壁和吸液芯还有自加热段到冷凝段的轴向导热，其热阻分别为 R_{10} 与 R_{11} 。由于 R_{10} 与 R_{11} 的数量级很大，在模拟电路中可以作为断路。这样热管的

总热阻 R 可以看作以上 9 个热阻串联所构成，并可以写成：

$$R = \sum_{i=1}^9 R_i \quad (3)$$

从热源至冷源的总温降 ΔT 也是 9 个传热环节温降的总和，可写成：

$$\Delta T = \sum_{i=1}^9 \Delta T_i \quad (4)$$

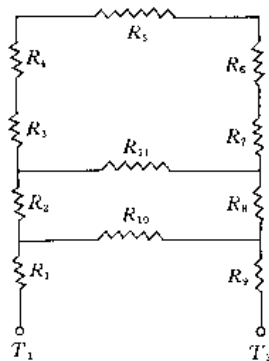


图 2 热管热流图

从以上分析中可以看出，要使热管具有很大的传输能力，关键要降低其总热阻 R 。通常 R_4 、 R_5 和 R_6 是很小的，其数量级在 $10^{-5} \sim 10^{-8} ^{\circ}\text{C}/\text{W}$ 范围内，在工程估算中可以忽略不计。而管外热阻 R_1 和 R_9 是各项热阻中最大的两项，其数量级在 $10^{-1} \sim 10^{-3} ^{\circ}\text{C}/\text{W}$ 范围内^[7]。所以对工程传热用的热管，强化管外传热，降低管外传热热阻，是设计中的关键问题。

从热管内部工质的流动情况，也可以写出热流量的计算公式^[8]：

$$Q = m h_{rg} \quad (5)$$

式中 m ——工质的质量流量， kg/s ；

h_{rg} ——工质的汽化潜热， J/kg 。

这个公式可以用来计算热管内部工质的质量流量。

1.6. 传热极限

热管具有很小的热阻，因此在同样的温差下能传输很大的热量。但热管的传热还受到一些条件的限制，主要有以下几种。

1.6.1. 粘性极限

在工作温度较低时，热管内的蒸气流动主要受粘性力的支配，当蒸气流压力在冷凝段末端降至零时热管的轴向热流密度达到最大值，这个值称为热管传热的粘性极限，其计算公式^[9]为：

$$Q = \frac{d_v^2 h_{rg} \rho_0 p_0 A_v}{64 \mu_v l_{eff}} \quad (6)$$

式中 d_v ——热管内蒸气通道的直径， m ；

- h_{rg} ——汽化潜热, J/kg;
 ρ_0 ——蒸发段始端蒸气密度, kg/m³;
 p_0 ——蒸发段始端蒸气压力, Pa;
 μ_v ——蒸气的动力粘度, Pa·s;
 l_{eff} ——热管的有效长度, m;
 A_v ——热管内蒸气通道截面积, m².

1.6.2. 声速极限

热管内蒸气的轴向质量流量沿轴向是变化的。在蒸发段末端蒸气的流速达到最大值。当蒸气流速在蒸发段末端达到声速时, 质量流量就不再增加, 称为阻塞流动, 这时热管的传热量也不再增加, 这个传热量称为声速极限。当热管在低压下运行、蒸气密度很小、流速很高时就有可能达到声速极限。声速极限的计算公式^[10]为:

$$Q = A_v \rho_0 h_{rg} \left[\frac{\gamma_v R_v T_0}{2(\gamma_v + 1)} \right]^{1/2} \quad (7)$$

- 式中 γ_v ——蒸气的比热容比;
 R_v ——蒸气的气体常数, J/(kg·K);
 T_0 ——蒸气在蒸发段起端的温度, K.

1.6.3. 携带极限

在热管内部蒸气与液体的流动方向始终是相反的, 因此在气、液交界面上会发生蒸气与液体有相互阻止对方流动的作用, 当蒸气对液体的相对速度越大, 这种阻止作用就越明显。由于这种反向流动的相互作用, 在液体的表面上引起毛细波, 随着两种流体相对速度的增加, 毛细波的波幅也随之增大, 在波峰上可能产生液滴, 蒸气流可能将这些液滴摄取, 并将它携带到冷凝段, 这就是携带现象。

将液滴从液相表面撕下并使这些液滴加速, 需要消耗工质的能量, 因而使蒸气和液体的压力损失增加。被切出的液滴不产生相变, 因而未参加传热过程, 因此传热率开始下降。当压力损失达到某一定值时, 蒸发段毛细芯干涸, 热管停止工作。产生携带现象时热管的传热量称为携带极限。携带极限的计算公式^[11]为:

$$Q = \left(\frac{2\pi\sigma\rho_v}{\lambda} \right)^{1/2} \cdot A_v \cdot h_{rg} \quad (8)$$

- 式中 λ ——毛细波的波长, m;
 $\lambda/2\pi$ ——与气-液交界面上毛细结构有关的几何特性尺寸, 对于丝网覆盖槽道的吸液芯, 可取丝网孔眼尺寸为该几何特性尺寸;
 σ ——表面张力, N/m.

1.6.4. 毛细极限

热管内使工质正常流动的推动力是吸液芯产生的毛细压头。对一定的吸液芯结构, 所能产生的最大毛细压头是一定的, 它限制了工质的流量, 也就是限制了热管的传

热量。由吸液芯提供的最大毛细压头所能达到的热管传热量称为毛细极限。当热管水平放置时, 毛细极限用热管的传热量^[12]来表示为:

$$Q = 2 \left(\frac{\rho_l \sigma h_{rg}}{\mu_l} \right) \left(\frac{KA_w}{r_c l_{eff}} \right) \quad (9)$$

- 式中 K ——吸液芯的渗透率, m;
 A_w ——吸液芯的横截面积, m²;
 r_c ——有效毛细半径, m;
 μ_l ——液体的动力粘度, Pa·s.

1.6.5. 沸腾极限

工质在热管内吸热后由液体变化为蒸气的方式有两种。通常是液体在液-气界面上蒸发, 对于导热系数很高的液态金属, 在绝大多数的情况下均为表面蒸发。对于非金属工质, 其导热系数较低, 可以是表面蒸发, 当热流密度很大时就可以在吸液芯中产生沸腾。

一般情况下不希望吸液芯中产生沸腾, 由于沸腾时产生的气泡会阻碍冷凝液的回流, 尤其当沸腾方式转变为膜态沸腾时换热系数会急剧下降并造成管壁过热。

根据核态沸腾理论, 并借助于 Clausius-Clapeyron 方程, 可以推导沸腾传热极限公式^[13]为:

$$Q_b = \frac{2\pi l_c k_e T_v}{h_{rg} \rho_v \ln(r_i/r_v)} \left(\frac{2\sigma}{r_n} - \Delta p_c \right) \quad (10)$$

- 式中 l_c ——加热段长度, m;
 T_v ——蒸气温度, °C;
 k_e ——浸满工质吸液芯的有效导热系数, W/(m·°C);
 r_i ——热管内半径, m;
 r_v ——吸液芯的内半径, m;
 r_n ——气泡的临界半径, m;
 Δp_c ——气-液交界面上的压差, Pa.

2. 特性

2.1. 高导热性

热管具有极高的导热性, 这是它最主要的特性。由于热管是利用工质的液气相变来传递热量, 气液相变只需要极小的温差, 而相变时吸收或释放的是潜热, 即相变热。通常潜热要比显热大得多。因而热管可以在极小的温差下传输较大的热量。用一支直径为 25mm, 长 1m 的铜水热管, 与同样尺寸的铜棒相比较, 根据实验或计算, 热管的导热系数约为铜棒的 300 倍。

热管导热还有一个特点就是它对长度的敏感性很小, 对于金属棒其轴向导热热阻 R 与长度 L 成正比^[14], 即:

$$R = \frac{4L}{\pi d^2 k_m} \quad (11)$$

式中 k_m ——金属棒的导热系数, $W/(m \cdot ^\circ C)$;

d ——金属棒直径, m 。

在图 3 中表示为一条通过原点的直线。而热管的轴向热阻仅在 R_s 中与长度有关, 即蒸气流动阻力产生的热阻与长度 L 成正比, 即

$$R_s = mL \quad (12)$$

热管内总热阻可以写成:

$$R = \sum_{i=1}^4 R_i + mL + \sum_{i=5}^9 R_i = n + mL \quad (13)$$

其中 m, n 为常数, 在图 3 中表示为一条倾斜的直线, 两条直线有一个交点, 决定了热管的最小长度 L_{min} 。当导热长度小于 L_{min} 时, 金属棒的热阻小于热管的热阻, 这时使用热管来导热是不适合的。当导热长度大于 L_{min} 时, 热管的热阻就小于金属棒的热阻, L 越大, 使用热管导热的优越性越明显。

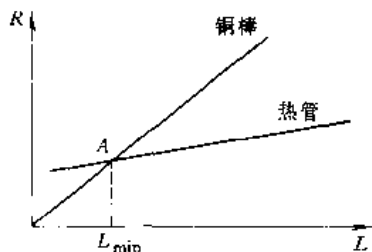


图 3 热管最短长度

必须说明: a. 热管的内热阻很小, 但仍然有一定的热阻, 因此热管传热仍需有一定的温差, 热管同样要遵循没有温差就没有传热的基本规律。b. 热管只是在轴向导热上十分有利, 但并不有利于对流换热与辐射换热。c. 利用热管传热, 要降低管外换热热阻 R_1 与 R_2 , 才能显示出热管的优越性。

2.2. 良好的等温性

热管内腔的蒸气和吸液芯中液体处于两相共存的饱和状态。饱和蒸气从蒸发段流动到冷凝段所产生的压降 Δp 是很小的, 根据 Clausius-Clapeyron 方程^[15]

$$dT = \frac{T_s}{\rho_v h_{fg}} dp \quad (14)$$

式中 T_s ——饱和温度;

ρ_v ——蒸气密度。

从上式可以看出 Δp 很小则 ΔT 也是很小的, 所以蒸气在流动方向上的温降也是很小的。这就使热管沿轴向有良好的等温性。为使热管具有良好的等温性, 热管应有较高的原始真空度, 使管内不凝气体的量减到最小程度。使用导热性良好的金属材料作为管壳和吸液芯以减小其热阻, 同时热管作为等温元件, 其传输功率应尽可能小。

2.3. 热流密度的可变性

热管的蒸发段长度与冷凝段长度是可以根据需要来调整。因此可以解决一些传热难题。有些场合需要将集中的热流分散冷却, 即加热段的传热面积很小而热流密度很大, 这时采用热管来散热就可以解决这个问题, 只需加大冷凝段传热面积就可以达到目的。例如电子元件与半导体器件的散热, 采用热管是解决这种问题的有效途径。

利用热管的这种特性也可以把分散的热流集中起来使用, 这时只要扩大加热段面积, 缩小冷凝段面积就可以达到此目的。热管太阳能收集器就是利用了这种特性。

图 4 说明了热管加热段与放热段热流密度的改变。 q_e 与 q_c 分别表示加热段与放热段的热流密度。 A_e 与 A_c 分别表示加热段与放热段的传热面积。

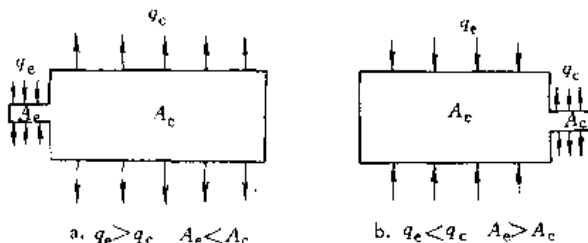


图 4 变化热流密度

2.4. 热流方向的可逆性

一支水平放置的有芯热管, 由于结构的对称性, 任何一端受热就可成为加热段, 另外一端向外散热就成为冷却段。若要改变热流方向, 无需变更热管的位置。利用这种特性可以将热管用于化学工程中的结晶过程, 也可以用于集中空调的余热利用上。

2.5. 温度的可控性

有一种可变导热管可以实现温度控制, 若热源温度发生变化或热管传热量发生变化, 普通热管的工作温度 (即管内工质的蒸气温度) 会随之而变化, 而可变导热管在这种情况下能自动调整到原来的工作温度而达到控温的目的。最简单的可变导热管是充气式热管, 其工作原理如图 5 所示。在热管中人为地充入定量的不凝性气体, 在热管的冷凝段一侧连接一个贮气室。热管工作时不凝性气体被工质蒸气驱赶到贮气室中, 不凝性气体在热管工作时由于没有相变, 所以与外界没有热交换。当热源温度升高或输入的热流量变大时, 热管内工质蒸气温度升高, 相应地热管内蒸气压力也升高, 不凝性气体受到压缩, 让出一部分冷凝段的传热面积, 这样就使热管输出的热流量变大, 逐步达到与输入的热流量平衡, 而热管

的工作温度亦恢复到原来的温度。当热源温度降低或热流量减少时,相应地热管内工质蒸气温度也降低,工质压力也随之降低,这时不凝性气体就膨胀,封锁部分冷凝段传热面积,使传热量减少。工质蒸气受到压缩后,蒸气的压力和温度又提高到原来的水平。利用这种特性可以制成热管恒温器和可以控制温度的化学反应器。

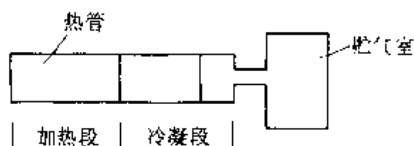


图 5 充气热管

2.6. 环境的适应性

首先,热管可以制成各种不同的形状以适应各种不同的使用条件。如做成圆管状、平板状、针状等。电机的转轴、钻头与车刀以及医用手术刀等器具本身就是一支热管。

其次,热管可以做成只允许热流向一个方向传递的热二极管,可以做成到某一温度时热管启动工作而达到另一更高温度时热管就停止工作的热开关。

再次,热管可以将加热段与冷凝段分离开来,而变成分离式热管,如图 6 所示。工质在加热段受热蒸发后产生的蒸气在上联箱管中汇合,经蒸气上升管到达冷凝段。在冷凝段蒸气放出热量时凝结成液体,在下联箱管中汇合经冷凝液回流管返回到加热段。这样可以实现热量的远距离传输。

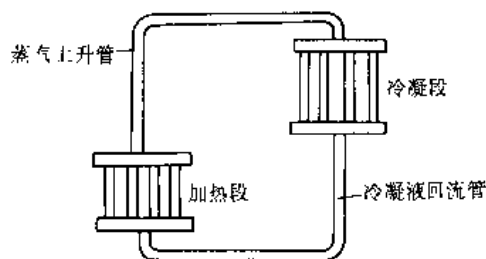


图 6 分离式热管原理图

3. 类型

3.1. 按工作温度分类

3.1.1. 极低温热管

极低温热管的工作温度在 $-273 \sim -70^{\circ}\text{C}$,常用的工质有氦、氩、氖、氮、甲烷。这些工质在常温下为不凝性气体,只能在极低温下才能凝结成液体,在制冷工程中常需要这类的热管。

3.1.2. 低温热管

低温热管的工作温度在 $-70 \sim 270^{\circ}\text{C}$,这类热管的工质为氟里昂、氨、丙酮、甲醇、乙醇、庚烷、水。其中水热管是目前在余热回收中常用的热管。因为水价格便宜,并有良好的热物理性能。它的工作温度在 $80 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。水热管用在空气预热器中,烟气温度可达 350°C 。用于水预热器或余热锅炉中,烟气温度可达 450°C 。

3.1.3. 中温热管

中温热管的工作温度在 $270 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 。这类热管的工质有萘、导热姆 A (联苯与联苯醚的共熔体) 和汞等。这一温度区的工质是最难找到的。有的极易分解,有的具有毒性。这一温度区的工质还有待进一步开发。

3.1.4. 高温热管

高温热管的工作温度在 $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。这类热管的工质有铯、钾、钠等。钾热管与钠热管可用于高温换热器和等温外延炉。

3.2. 按工作方式分类

3.2.1. 有芯热管

有芯热管内部装有吸液芯,吸液芯是一种多孔的毛细结构,毛细材料可以用丝网、纤维材料、金属粉末烧结材料和很细的槽道。有芯热管既可以用于地面上,又可以用于无重力场的空间,有芯热管在地面重力场中可以沿水平方向传热,也可以自上向下传热,传热的距离受毛细力大小的限制。

3.2.2. 两相闭式热虹吸管^[16]

两相闭式热虹吸管又称重力热管。热管内没有吸液芯,冷凝液依靠自身的重力返回到蒸发段,这种热管结构简单,制作方便,工作可靠,价格低廉。但只能用于地面的重力场中,且只能由下向上传热。目前地面上用于余热回收的热管换热器广泛采用这种热管。

3.2.3. 旋转热管

旋转热管内没有吸液芯,而绕自身轴线旋转。热管的内腔呈锥形,加热段设在锥台的大头,冷凝段设在锥台的小头。在冷凝段凝结的液体依靠离心力的分力回流到加热段。离心力与旋转角速度的平方成正比,转速越高,冷凝液回流速度越大,热管传输功率也越大。其工作原理如图 7 所示。

当热管长度很长时,旋转热管内部的锥台加工是很困难的,所以目前出现了内部呈台阶的旋转热管^[17]。更有一种内部呈圆柱形的旋转热管依靠液膜的厚度差加上

离心加速度造成的势差,使冷凝液自动回流到加热段。

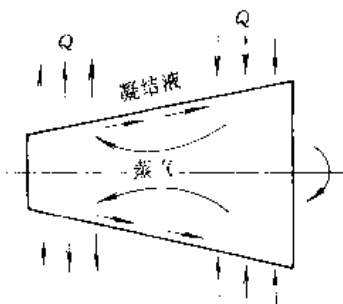


图 7 旋转热管

3.3. 按形状分类

3.3.1. 圆管形热管

圆管形热管为最常见的热管。因为圆管有现成的产品,圆管又能承受较高的压力,常用的热管换热器均采用这种形式。

3.3.2. 平板热管

一些电子器件与半导体器件的散热面常是一个平面,利用热管来散热就必须作成平板式热管。平板式热管的加热段为一平板与散热器件结合,冷凝段的外侧装有许多薄翅片以扩大散热面积。平板式热管承压能力差,易产生变形,必须加支撑以增加刚性。

3.3.3. 径向热管

有些情况下需要散热的表面是一圆柱面,热流必须从径向导出,这时可以采用径向热管。径向热管的内层为加热段,它与需要散热的外圆柱面结合。外层为热管的冷凝段,热量由此向外界传输,内外层之间有支撑相联结,支撑上有吸液芯作为冷凝液回流的通道,径向热管也可以进行反方向传热。其结构简图如图 8 所示。

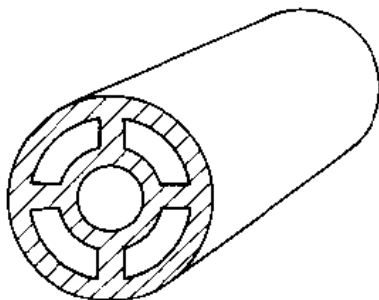


图 8 径向热管

3.3.4. 大型热管

大型热管一般指 6~20m 长的热管,常用于地热利用和电厂冷却水的散热等。

3.3.5. 微型热管

大规模集成电路的散热常用微型热管^[18],由于这种集成电路体积小,单位体积的发热量大,所以必须用形状尺寸极小的热管才能将其热量导出。微型热管有其特殊的吸液芯,它的制造工艺与充液量的计量都是比较困难的。

4. 设计

4.1. 工质与管壳材料的选择

4.1.1. 工质与热管工作温度的关系

热管的工质是在气液两相共存区域内工作,根据热管的工作温度选择工质时,工作温度必须高于该工质的熔点温度,同时工作温度又必须低于该工质的临界点。表 1 列出了常用工质的工作温度范围。

表 1 常用工质的工作温度范围^[19]

工 质	工作温度范围, K
氮	210~340
氟里昂 21	170~400
氟里昂 11	230~400
氟里昂 113	260~380
丙 酮	273~400
甲 醇	283~410
水	303~500
导热姆 A	420~620
苯	573~623
汞	520~920
钾	770~1270
钠	870~1470
银	2070~2570

4.1.2. 工质的品质因数

对于给定的热管工作温度往往有几种工质可供选用,根据毛细极限的理论可知毛细极限与工质的一个物性组合 N 成正比:

$$N = \frac{\sigma \rho_1 h_{fg}}{\mu_1} \quad (15)$$

式中 N ——工质的品质因数^[20], W/m^3 。

在几种可供选用的工质中,表面张力 σ 较大、密度 ρ_1 较大、汽化潜热 h_{fg} 较大、粘度 μ_1 较小的工质应优先选

用, 亦即品质因数 N 愈大, 则应优先考虑选用。

4.1.3. 工质与管壳、吸液芯材料的相容性

工质与管壳材料、工质与吸液芯材料首先必须满足化学相容性条件。所谓化学相容性, 即指在长期运行过程中工质不腐蚀管壳与吸液芯, 工质与管壳、吸液芯之间不发生化学反应而产生气体, 工质本身热稳定性好, 即在工作温度范围内工质本身不会分解。根据化学分析与寿命试验, 管壳、吸液芯材料与工质是否相容, 列于表 2 中, 表中 \bigcirc 表示相容; \times 表示不相容; \triangle 表示与表面状态有关。

表 2 工质与管壳材料相容性表^[21]

材料 工质	铝	不锈钢	铜	碳钢	二氧化硅	铁	镍
水	\times	\triangle	\bigcirc	\triangle	\bigcirc		\bigcirc
氨	\bigcirc	\bigcirc	\times	\bigcirc		\bigcirc	\bigcirc
丙酮	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc		\bigcirc		
甲醇	\times	\bigcirc	\bigcirc		\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
氟里昂 11							
氟里昂 21	\bigcirc						
氟里昂 113							
联苯		\bigcirc		\bigcirc		\bigcirc	
导热姆 A		\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc		

水与碳钢本来是不相容的, 在运行过程会产生不凝性气体氢。但水作为热管工质具有良好的热物理性能, 而碳钢有很好的机械性能, 两者价格均较低廉。经过长期科学研究, 采用各种方法, 如在碳钢管内表面上进行化学预膜处理, 使碳钢与水基本上达到相容, 已在工业中广泛应用。

4.2. 管壳设计

热管管壳除了要满足相容性要求外还要满足强度要求和传热要求。

4.2.1. 管径的确定

热管形状可以做成各种不同的截面, 而圆管形是最常用的一种, 因为这种形状价格低廉且能承受较大压力。

确定管径的一个基本原则是管内蒸气速度不致过大, 因为高速流动的蒸气会出现可压缩性效应, 从而造成很大的轴向温度梯度。通常规定蒸气通道中蒸气流速的马赫数不超过 0.2。在这种情况下, 蒸气流动可以被认为是不可压缩流动, 热管内轴向温度梯度也小到可以忽略不计。根据这个原则可以推导出热管内蒸气通道的直径 d_v ^[22]:

$$d_v = \left(\frac{20 \cdot Q_{\max}}{\pi \rho_v h_{fg} \cdot (\gamma_v R_v T_v)^{0.5}} \right)^{0.5} \quad (16)$$

式中 Q_{\max} ——最大轴向热流量, W;

ρ_v ——蒸气密度, kg/m^3 ;

γ_v ——蒸气的比热容比;

R_v ——蒸气的气体常数, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

4.2.2. 管壳的强度计算

热管管壳必须承受蒸气压力, 热管管壳在任何温度下的最大许用应力是该温度下材料拉伸强度极限 f_w 的四分之一。对于壁厚小于管径 10% 的圆管, 其最大应力可按 (17) 式计算:

$$f_{\max} = \frac{P d_0}{2t} \quad (17)$$

式中 f_{\max} ——最大应力, Pa;

P ——热管内工质的饱和蒸气压, Pa;

d_0 ——管子外径, m;

t ——管子壁厚, m。

根据式 (17), 使最大应力 f_{\max} 小于许用应力就可以算出管子的壁厚 t , m。实际的壁厚 s , m。还要加上壁厚的附加量 c , m^[23], 即

$$s = t + c \quad (18)$$

壁厚的附加量 c 是考虑腐蚀等因素而增加的壁厚。

4.2.3. 端盖设计

热管的两端均有端盖, 端盖有半球形与平板形两种。

半球形端盖的壁厚小于它的直径 10% 时, 可以用下式^[24]计算:

$$f_{\max} = \frac{P d_0}{4t} \quad (19)$$

实际壁厚 s 并需要加上附加量 c 。

平板端盖的最大应力可用下式^[25]计算:

$$f_{\max} = \frac{P d_0^2}{8t^2} \quad (20)$$

实际壁厚 s 也要加上附加量 c 。

4.3. 传热计算

4.3.1. 吸液芯的设计

热管吸液芯的结构形式有多种, 常用的见图 9 所示的六种基本形式和图 10 所示的四种复合形式^[26]。要使热管的传热功率大, 就必须使吸液芯结构的渗透率大、毛细孔半径小。实际上最常用的是卷制丝网吸液芯和组合丝网吸液芯。当要求热管温降很小时可考虑选用烧结金属吸液芯。当要求有较大传输功率时可以考虑槽道式或干道式吸液芯。但少量生产槽道式吸液芯会使单位成本太高。最常用的吸液芯是用 50~300 目的金属丝网卷制而成。网目数大于 300 的金属丝网, 刚性不足; 网目数小

于 50 的金属丝网产生的毛细压力不够稳定。

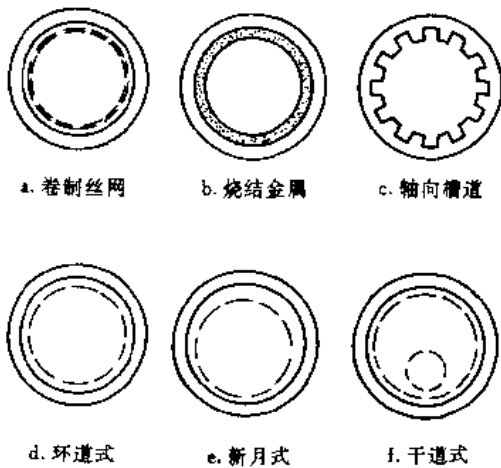


图 9 均匀吸液芯结构

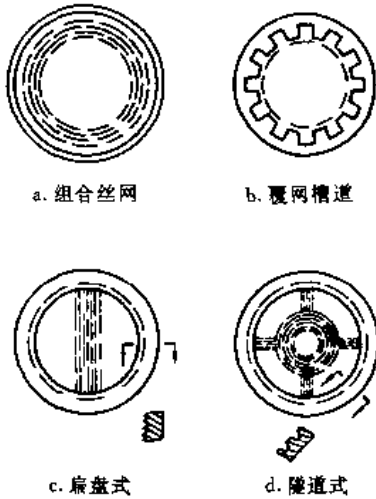


图 10 复合式吸液芯结构

为了计算热管的传输功率就必须知道充满液体的吸液芯的有效导热系数 k_e 。通常用下面两种导热模型进行计算。

图 11 为串联模型, 这种模型认为热流先穿过固体吸液芯, 然后再通过工质。根据平行平板导热公式可以算出这种模型的有效导热系数 k_e [27]。

$$k_e = \frac{k_s \cdot k_l}{(1-\varepsilon) k_l + \varepsilon k_s} \quad (21)$$

式中 k_s 、 k_l —— 固体吸液芯和工质的导热系数, $W/(m \cdot ^\circ C)$;
 ε —— 吸液芯的空隙率。

图 12 为并联模型, 这种模型认为热流是平行通过固体吸液芯与工质的, 同样可以推导出吸液芯的有效导热系数 k_e :

$$k_e = (1-\varepsilon) k_s + \varepsilon k_l \quad (22)$$

卷制丝网吸液芯比较接近于串联模型。槽道吸液芯则接近于并联模型。

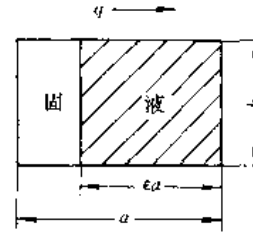


图 11 串联模型

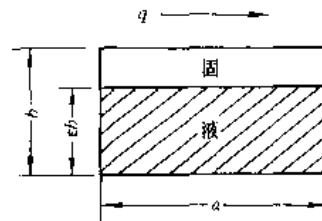


图 12 并联模型

4.3.2. 传输功率的计算

一支热管能传输多大的功率, 只要知道热源温度 T_1 与热汇温度 T_2 以及热管各部分热阻 R_i 用公式 (2) 就可以算出这支热管的传输功率。公式 (2) 中 $\Delta T = T_1 - T_2$ 。 R_1 与 R_9 决定于热管与外界换热方式, 若是对流换热 [28] 则:

$$R_1 = \frac{1}{h_a \cdot A_a} \quad (23)$$

$$R_9 = \frac{1}{h_c \cdot A_c} \quad (24)$$

式中 h_a 、 h_c —— 冷热流体与热管之间的对流换热系数;

A_a 、 A_c —— 冷热两侧的传热面积。

R_2 、 R_8 —— 热管管壁的导热热阻 [29];

$$R_2 = \frac{\ln(d_o/d_i)}{2\pi\lambda_w L_c} \quad (25)$$

$$R_8 = \frac{\ln(d_o/d_i)}{2\pi\lambda_w L_c} \quad (26)$$

关于吸液芯的热阻 R_3 与 R_7 在知道了有效导热系数 k_e 之后就不难求出:

$$R_3 = \frac{\ln(d_i/d_v)}{2\pi k_e L_c} \quad (27)$$

$$R_7 = \frac{\ln(d_i/d_v)}{2\pi k_e L_c} \quad (28)$$

式中 d_o —— 热管外径;

d_i —— 蒸气通道内径;

λ_w —— 管壁材料导热系数;

L_c 、 L_h ——热管热、冷两侧的长度。

气液界面相变热阻 R_4 与 R_5 可以根据统计热力学理论推导^[30]而出:

$$R_4 = \frac{RT_v^2 (2\pi RT_v)^{1/2}}{\rho_v h_{fg}^2 \pi d_v L_c} \quad (29)$$

而求 R_5 只要上式中 L_c 改为 L_h 即得。

式中 P_v 、 T_v ——热管内蒸气压力与蒸气温度;

R ——蒸气气体常数。

最后一项蒸气流动热阻 R_5 , 根据流体力学和热力学的理论可以推导出计算 R_5 的公式^[31]:

$$R_5 = \frac{128 \rho_v l_{eff} T_v}{\pi d_v^3 \rho_v^2 h_{fg}^2} \quad (30)$$

式中 l_{eff} ——热管的有效长度:

$$l_{eff} = \frac{l_h + l_c}{2} + l_a \quad (31)$$

式中 l_h 、 l_c 和 l_a ——加热段、冷凝段和绝热段长度。根据公式 (3) 和 (2) 即可计算出热管的传热量。

4.3.3. 传热极限的校核

前面描述的热管传热量的计算方法是根据温差与热阻计算的。是否能达到这样的传热量还需用传热极限校核。在 1.6. 中介绍了五种传热极限, 若五种传热极限传热量均大于利用公式 (2) 的传热量, 则实际传热量应为公式 (2) 计算出的传热量。若利用公式 (2) 计算的传热量高于传热极限的传热量, 则最低的一种传热极限的传热量为实际传热量。

5. 热管换热器

5.1. 特点

由热管作为传热元件, 由热管束与壳体、隔板等构成的换热器称为热管换热器。

与其他换热器比较, 热管换热器具有传热效率高、结构紧凑、流体阻损小、无动力消耗及有利于控制露点腐蚀的特点。

热管换热器已广泛应用于冶金、化工、炼油、锅炉、陶瓷、交通、轻纺、机械等行业中, 作为废热回收和工艺过程中热能利用的节能设备, 可获得显著的经济效益。

5.2. 类型

5.2.1. 气-气式热管换热器

进行换热的冷、热流体均为气体的热管换热器称为气-气式热管换热器。这种换热器所采用的热管外侧均装有翅片以强化传热。中部有一隔板将冷、热流体隔开不使互相串气, 另有换热器壳体以构成冷、热流体的通道。采

用重力热管时热流体通过下部通道, 冷流体通过上部通道, 热管束将热流体的热量传至冷流体。

5.2.2. 气-液式热管换热器

这种热管换热器的热流体为气体, 冷流体为液体。热管的加热侧装有翅片以强化气体的对流换热, 而一般情况下液体的对流换热系数较高, 所以冷凝段外侧不必装翅片。若液体是在常压下通过换热器, 则液体通道可以做成箱体形式。若液体在中、低压下通过换热器, 则液体通道做成气包形式或做成套管形式。

必须说明气-液换热不一定均采用热管换热器。例如采用翅片管式换热器, 气体走壳程, 液体走管程, 换热热阻很小, 可取得良好的效果。但当气体是烟气时采用热管换热器可提高壁温, 有利于控制酸露点腐蚀。

5.2.3. 热管余热锅炉

热管余热锅炉或称热管蒸汽发生器, 它的热流体为烟道气, 冷流体为水, 热管将烟道气的热量传递给水, 而产生中、低压蒸汽。小型的热管余热锅炉汽包可采用立式汽包, 大型的热管余热锅炉汽包采用卧式。热管的冷凝段外做有套管, 水从套管中进入并在套管中吸热变成蒸汽后进入汽包。

5.3. 设计要点

为了设计一台符合要求的热管换热器, 必须了解冷、热流体的流量、温度、压力、成分、允许流体压降等。还必须了解换热器允许的尺寸, 冷、热流体管道接口尺寸等。运行工况可能产生变化的情况以及烟气的含尘率等也需要了解。

根据冷、热流体的成分与定性温度可以计算出冷、热流体的物性参数, 包括密度、比热容、导热系数、动力粘度等。

根据冷、热流体的数量与性质选定热管类型与热管参数。热管参数包括加热段与冷凝段长度、基管管径与壁厚、翅片高度、翅片厚度与翅片节距。

5.3.1. 传热计算

以气-气式热管换热器为例。

(1) 热平衡计算^[32]

烟气放出热量 Q_h :

$$Q_h = V_h \cdot \rho_{0,h} \cdot C_{p,h} (t_{1,h} - t_{2,h}) \quad (32)$$

空气实得热量 Q_c :

$$Q_c = \eta Q_h \quad (33)$$

空气出口温度 $t_{2,c}$:

$$t_{2,c} = t_{1,c} + \frac{Q_c}{V_c \cdot \rho_{0,c} \cdot C_{p,c}} \quad (34)$$

式中 V_h 与 V_c ——烟气与空气在标准状况下的流量;

$\rho_{0,h}$ 与 $\rho_{0,c}$ ——烟气与空气在标准状况下的密度;

$t_{1,h}$ 与 $t_{2,h}$ ——烟气的进口与出口温度;

$C_{p,h}$ 与 $C_{p,c}$ ——烟气与空气在该温度区的平均定压比热;

$(1-\eta)$ ——换热器散热损失率。

(2) 总传热系数 U 的计算 选定基准传热面积 A_H , 通常以热侧的总表面积为基准。然后计算各部分热阻, 按照通常间壁式换热器的计算方法算出总传热系数 U 。

$$\frac{1}{UA_H} = \frac{1}{h_c A_H} + R_{we} + R_y + R_{ev} + R_{co} + R_{wc} + \frac{1}{h_c A_c} \quad (35)$$

式中 U ——总传热系数, $W/(m^2 \cdot ^\circ C)$;

A_H ——热侧总表面积, m^2 ;

$R_{we}, R_y, R_{ev}, R_{co}, R_{wc}$ ——热侧管壁导热、热侧污垢、管内工质凝结、冷侧管壁导热热阻, $^\circ C/W$;

A_c ——冷侧总表面积, m^2 ;

h_e, h_c ——冷热两侧的有效对流换热系数, W/m^2 。

由于工业用热管换热器大部分均采用重力热管, 所以没有吸液芯产生的热阻。蒸气流动热阻较小, 工程计算中可忽略不计。

(3) 对数平均温差 Δt_m 的计算 对数平均温差 Δt_m 的计算^[33]与一般换热器的计算相同。对于逆流式布置的情况有:

$$\Delta t_m = \frac{(t_{1,h} - t_{2,c}) - (t_{2,h} - t_{1,c})}{\ln \frac{t_{1,h} - t_{2,c}}{t_{2,h} - t_{1,c}}} \quad (36)$$

式中 $t_{1,c}, t_{2,c}$ ——冷侧气体进、出口温度。

(4) 传热方程 采用一般换热器的传热方程^[34]:

$$Q_c = U \cdot A_H \cdot \Delta t_m \quad (37)$$

从上式可以算出传热面积 A_H , 由此可以确定需要多少支热管。

进行上述计算首先要选定冷、热流体的流速, 流速选择较大值有利于传热, 但会使流动阻力增大, 选择合适的流速是设计的关键问题。一般冷、热气体在标准状态下的空速在 $1 \sim 3m/s$ 为宜。

5.3.2. 流动阻力计算

流体通过换热器克服摩擦阻力使气体压力降低。阻力的大小影响到气流系统的压力平衡。气流通过热管换热器的阻力计算仍与一般流体力学计算阻力的公式相同。但其中的摩擦系数常随热管管束的形式不同而异。

5.3.3. 检验计算

在给定的设计参数与选定的热管参数下进行了传热与阻力计算之后, 要进行检验计算, 首先是流体阻力是否小于规定值, 若大于规定值则要降低气流速度再进行计

算; 其次检验加热段最后一排壁温是否高于露点温度, 若低于露点温度则要提高热流体出口温度或调整冷、热两侧的面积比; 最后对传热极限进行计算, 若传热量大于传热极限, 则应进行调整参数, 使之小于传热极限。

5.3.4. 计算机框图

如图 13 所示。

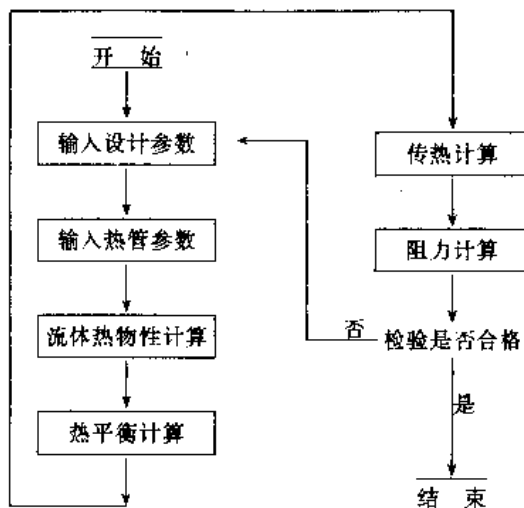


图 13 计算机计算程序示意

6. 应用

6.1. 化学工业

6.1.1. 大型化肥厂中回收废热

年产 300kt 合成氨的大型化肥厂, 其中一段转化炉排放出的烟气, 温度在 $260 \sim 350^\circ C$ 左右, 采用热管空气预热器将这部分烟气的热能加以利用, 用来加热进入一段炉的助燃空气, 助燃空气可预热到 $200^\circ C$ 左右, 回收热量率可达 $1000kW$, 每年可节油 $6000 \sim 8000t$ 。

6.1.2. 小型化肥厂中回收工艺过程中的热量

热管技术在小型化肥厂的造气工段可成功将上行煤气与下行煤气的热量加以利用, 可以实现低压蒸汽自给。还可以将吹风气的热量加以利用以产生中压蒸汽并预热助燃空气。

6.1.3. 热管化学反应器^[35]

热管化学反应器是利用热管的等温性和可控性而制成的反应器。化学反应不论是吸热反应还是放热反应都要求在某一最佳反应温度下进行, 以达到最高的转化率。但常规的加热、冷却方法均很难使反应床的温度保持均匀, 例如吸热化学反应器, 常用烟道气进行加热, 在烟道

气进口往往造成反应床温度过高,造成催化剂变质不起催化作用;而在烟道气出口处反应床温度过低,使反应速度大大降低。采用热管作为加热或吸热元件,可使床身温度均匀,尤其当采用可变导热管则能更好地控制反应温度,可使化学反应器的转化率有较大的提高。

6.1.4. 各种加热炉中的应用^[36]

炼油企业中,有常减压、加氢、重整等设备及各种原料加热炉,采用油或气作为燃料,烟气进入大气的排烟温度一般在250~350℃,通常可采用将烟道气通过热管空气预热器预热助燃空气,回收热量以节约燃料。

6.2. 动力工业

6.2.1. 锅炉用热管空气预热器

产汽量为1t/h、2t/h、4t/h的锅炉通常设有空气预热器,而其排烟温度可达250℃左右,配上热管空气预热器可以将进入锅炉的助燃空气加热到100℃以上,节煤率可达6~10%。

中型锅炉一般自身带有空气预热器,其空气预热器常分为高温段与低温段各一个。低温段空气预热器采用列管式换热器,在冷空气进口与烟气出口交界处壁温过低,经常造成露点腐蚀与灰堵,可以将低温区列管式空气预热器改成热管空气预热器,有利于防止腐蚀与灰堵,并可降低排烟温度以提高锅炉的热效率。

大型电站锅炉的热效率较高,一般不产生露点腐蚀与灰堵,可在烟气通过低温空气预热器后再通过一前置式热管空气预热器^[37],使排烟温度再下降10~15℃,助燃空气温度提高12~18℃左右再进入低温空气预热器,可使锅炉热效率进一步提高。

6.2.2. 锅炉用热管省煤器

热管省煤器用于小型锅炉上或用于蒸汽机车上,将锅炉排出的烟气通过热管省煤器加热锅炉的给水。一般水温可从常温加热到60~70℃,节煤率在6~10%,同时可使锅炉在负荷过高而压力迅速下降时安全恢复到正常压力。

6.2.3. 电厂冷却水热管风冷装置

火力发电厂冷凝器需要大量冷却水,为了节约水资源,往往要循环使用冷却水。将冷却水的温度下降的方法常用庞大的冷却塔。热管风冷装置^[38]是一种很有前景的冷却设备,将热管的加热段插入冷却水通道,而冷凝段伸出到空间,再用轴流风机产生的空气流将热量带走。这种装置占地面积小,冷却水处于完全封闭状态,可保持水质的清洁和减少补水量。

6.3. 冶金工业

6.3.1. 高炉热风炉的余热回收^[39]

高炉热风炉是一种蓄热式换热器,它使用煤气和空气在其炉内进行燃烧,排放出的烟气通过烟道和烟囱排入大气,排烟温度一般在250~350℃左右,可以利用分离式热管换热器用烟气的热量加热空气和煤气。采用这种分离式热管换热器不仅回收了大量废热,且能缩短高压空气在热风炉中的升温时间,提高进入高炉的高压空气温度,从而降低高炉炼铁的焦比。

6.3.2. 烧结系统的热回收

在炼铁之前铁矿石一般要经过烧结处理,刚烧结后的矿石有300~400℃的温度,经过输送带进行冷却,烧结矿石的这部分热量可以通过辐射和对流换热器加以利用,在烧结机布置一热管余热锅炉,可产生低压蒸汽供烘干矿料与生活用汽。在烧结机的下游布置水预热器先将水加热到饱和水再通到热管余热锅炉中产生蒸汽。

6.4. 其他领域

电机为提高输出功率或缩小体积往往受碍于绕阻的温升,如采用其他方法将绕阻散热,往往使结构复杂,效果较差。用旋转热管代替电机轴将转子上的热量引到电机外部,再用一个风扇将热量散走,与传统的全封闭电机相比,体积和重量可分别减少到 $1/3 \sim 1/6$ ^[40]。

机床切削用的刀具在高速切削时刀刃上温度极高,影响刀具的寿命,在车刀、钻头、圆盘铣刀上开孔做成热管,把刀刃上的热量迅速引到外部散热^[41],可以延长刀具寿命一倍左右。

仪表箱和电器柜为了保持清洁常常需要全部密封,但密封后会带来仪表和电器的散热困难。利用小型热管换热器将热管换热器的加热段放在仪表箱的内部,而冷凝段放在外部,既可使仪表箱与电器柜保持全密封,又可将热量有效地散到外部^[42]。

集中空调在夏天排出较冷的浊空气,可以用热管预冷进入的新鲜热空气,冬天排出的是较热的浊空气,可以利用热管预热进入的新鲜冷空气,以节省制冷与加热的电力。

机床用的润滑油,夏季超温需要冷却,冬季油温不足,粘度变大,需要加温。可采用可变导热管来控制温度。干燥炉排出的湿空气可用热管换热器回收热量而排出湿量。船用柴油机排出的废气配上热管余热锅炉产生蒸汽可供旅客生活应用。

利用热管的特殊性能,可以解决其他方法无法解决的传热问题,热管的应用领域还有待于不断开发。

参考文献

- [1] US 2250348(1944), Gaugler, R. S.
- [2] Grover, G. M., Cotter, T. P., Erikson, G. F., "Structure of Very High Thermal Conductance", in *J. Appl. Phys.*, **35**(6), (1964).
- [3] Cotter, T. P., "Theory of Heat Pipes", in "USAEC Report., LA 3246", Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, California, 1965.
- [4] P. D. 邓恩, D. A. 雷伊著, 周海云译, 《热管》, 21 页, 国防工业出版社, 北京, 1982 年。
- [5] 日本ヒートパイプ協会編, "実用ヒートパイプ", p. 21, 日刊工業新聞社, 東京, 昭和 60 年。
- [6] 马同泽等编著, 《热管》, 100 页, 科学出版社, 北京, 1985 年。
- [7] 同[4], 71 页。
- [8] 同[5], p. 6.
- [9] Busse, C. A., "Theory of the Ultimate Heat Transfer Limit of Cylindrical Heat Pipes", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **16**, 174 (1973).
- [10] 同[6], 39 页。
- [11] 同[4], 673 页。
- [12] 同[4], 74 页。
- [13] S. W. 纪著, 蒋章焰译, 《热管理论与实用》, 104 页, 科学出版社, 北京, 1981 年。
- [14] 杨世铭主编, 《传热学》, 36 页, 高等教育出版社, 北京, 1986 年。
- [15] 小林清志著, 刘吉萱译, 《工程热力学》, 125 页, 水利电力出版社, 北京, 1983 年。
- [16] Shiraishi, M., Kikuchi, K., Yamacrishi, T., "Investigation of Heat Transfer Characteristics of a Two-Phase Closed Thermosyphon", in "Proceeding of the 4th International Heat Pipe Conference", 1981.
- [17] Lin, L. C., Xu, T. M., Zhang, Y. H., Shi, W. Q., "Investigation of Flow Patterns and Heat Transfer Mechanism in Rotating Heat Pipe with Stepped Wall", in "Proceeding of International Symposium on Phase Change Heat Transfer", Chungking, 1988.
- [18] Zhou, J. H., Yao, Z. Z., Zhu, J., "Experimental Investigation of the Application Characters of Micro Heat Pipe", in "Proceeding of the 8th Int. Heat Pipe Conference", Peking, 1992.
- [19] 同[6], 137 页。
- [20] 庄骏、徐通明、石寿椿编, 《热管与热管换热器》, 108 页, 上海交通出版社, 上海, 1989 年。
- [21] 同[20], 164 页。
- [22] 同[13], 187 页。
- [23] 同[20], 108 页。
- [24] 同[13], 190 页。
- [25] 同[13], 191 页。
- [26] 同[13], 7 页。
- [27] 同[13], 54 页。
- [28] 同[14], 19 页。
- [29] 同[14], 46 页。
- [30] 同[4], 71 页。
- [31] 同[6], 105 页。
- [32] 同[20], 309 页。
- [33] 同[14], 318 页。
- [34] 同[14], 302 页。
- [35] 吴寿辉, 南京化工学院学报, (2), 130 (1980)。
- [36] Xu, Z. J., "Application of Heat Pipe Heat Exchangers under the Condition of High Dust, High Sulphur and Low Pressure Drop", in "Proceeding of the 8th Int. Heat Pipe Conference, p. 679", Peking, 1992.
- [37] 郭舜等, "大型热管换热器应用于电站锅炉的几个典型用例", 载于《第三届全国热管会议论文集》, 262 页, 重庆大学出版社, 重庆, 1991 年。
- [38] Robertson, A. B., Cady E. C., "Heat Pipe Dry Cooling for Electrical Generating Stations", in "Advances in Heat Pipe Technology", p. 745, International Research and Development Co., Ltd., Newcastle-upon-tyne, London, England., 1981.
- [39] 同[5], p. 116.
- [40] 池田义雄、伊藤谨司、樋田昭编著, 商政宋、李鹏龄译, 《实用热管技术》, 217 页, 化学工业出版社, 北京, 1988 年。
- [41] 同[40], 248 页。
- [42] 同[5], p. 102.



rejiiaohuan jishu

热交换技术 Heat Exchange Technology

李淞平 大连理工大学化学工程研究所

蔡振业 大连理工大学化学工程研究所

姚平经 大连理工大学化学工程研究所

1. 换热设备的分类及简介.....	464	3.3. 吸液沟槽表面.....	489
1.1. 换热器.....	464	3.4. 添加物强化传热.....	489
1.1.1. 管壳式换热器.....	464	4. 流动引起的振动.....	490
1.1.2. 板式换热器.....	468	4.1. 振动的分析.....	490
1.1.3. 螺旋板换热器.....	469	4.2. 防止振动的设计准则.....	490
1.1.4. 板翅式换热器.....	470	4.2.1. 管子振动.....	490
1.1.5. 管翅式换热器.....	471	4.2.2. 声响振动.....	490
1.1.6. 蓄热器.....	472	5. 污垢.....	491
1.2. 冷凝器.....	472	6. 设计规范及标准.....	493
1.2.1. 直接接触式冷凝器.....	472	7. 传热介质.....	493
1.2.2. 间接接触式冷凝器.....	472	7.1. 高温传热介质.....	493
1.3. 再沸器.....	473	7.1.1. 矿物油类.....	493
1.3.1. 釜式再沸器.....	473	7.1.2. 合成液体.....	493
1.3.2. 内部式再沸器.....	473	7.1.3. 无机熔盐.....	495
1.3.3. 垂直热虹吸再沸器.....	474	7.1.4. 气体.....	495
1.3.4. 水平热虹吸再沸器.....	474	7.1.5. 液态金属.....	495
1.3.5. 强制循环再沸器.....	474	7.2. 低温传热介质.....	495
1.3.6. 废热锅炉.....	475	8. 换热网络综合.....	496
2. 换热设备的设计.....	475	8.1. 换热网络综合的进展.....	496
2.1. 换热器的设计.....	476	8.2. 换热网络综合的目标.....	497
2.1.1. 传热的基本方程.....	476	8.2.1. 公用工程负荷.....	497
2.1.2. 传热分析的无量纲方法.....	478	8.2.2. 传热面积.....	497
2.1.3. 传热和压降的分析及设计步骤.....	479	8.2.3. 换热设备数.....	498
2.2. 冷凝器的设计.....	481	8.2.4. 总的年费用.....	498
2.2.1. 冷凝器的型式及其特性.....	482	8.2.5. 操作性.....	498
2.2.2. 混合物的冷凝.....	483	8.3. 换热网络综合的方法.....	498
2.2.3. 降温和过冷.....	484	8.3.1. 基于热含图的算法-调优方法.....	499
2.3. 再沸器的设计.....	485	8.3.2. 根据温-焓图综合换热网络.....	500
2.3.1. 釜式和内部再沸器的设计.....	485	8.3.3. 夹点设计法.....	500
2.3.2. 水平壳侧热虹吸再沸器的设计.....	485	8.3.4. 结构优化法.....	501
2.3.3. 垂直热虹吸再沸器的设计.....	486	8.4. 今后的发展趋势.....	501
3. 传热的强化.....	488	8.4.1. 夹点技术.....	501
3.1. 强化表面.....	488	8.4.2. 数学规划法.....	501
3.2. 移置式强化装置.....	489	8.4.3. 专家系统.....	501

8.4.4. 换热网络模拟系统.....	502
8.4.5. 换热网络与过程系统的能量集成.....	502

参考文献.....	502
-----------	-----

热交换技术包括的范围广泛,本条目仅讨论实现化工过程和化学反应所涉及的换热设备和技术。换热器是应用最广泛的换热设备,它是在两种或多种不同温度的流体之间,进行热交换的设备。常用于流体的加热或冷却、单组分或多组分流体的蒸发或冷凝和系统的热量回收或排放。在另一些应用中,其目的是汽化、消毒、灭菌、分馏、蒸馏、浓缩、结晶或控制工艺流体。在某些换热器中,流体的热量是通过流体间的直接接触进行交换的,称为直接接触式换热器。在大多数化工过程的换热器中,流体被固体传热表面隔开,互不混合,这类换热器称为间壁式换热器。与此相对应的,在另一类换热器中,热量从热流体到冷流体,是通过换热器表面或网格的蓄热和放热,周期地进行,这类换热器通常称为蓄热式换热器或再生器。

本文,综合介绍用于化工、动力、石油、空调、制冷、低温、运输和其他工业中的换热设备的结构、性能及设计。有关蒸发和蒸馏的换热设备,可参见蒸发和蒸馏。

1. 换热设备的分类及简介

换热设备可根据传递过程、结构、流动布置、表面紧密度、流体的数目、传热机理和过程功能进行分类^[1]。其

中根据结构、过程功能的分类,分别如图 1 和图 2 所示。

1.1. 换热器

1.1.1. 管壳式换热器

管式换热器通常是用圆管制造,有时也可用椭圆形或矩形管材。由于管子的直径、长度和排列方式的改变,即可改变芯部的几何形状,所以具有很大的设计灵活性。除受结构材料可用性的限制外,可对任何操作温度、压力和任何温差、压差进行设计。对于特殊的操作条件,如严重结垢、高粘性流动、腐蚀性、毒性、放射性等介质,也可进行设计。这类换热器分成管壳式、套管式、螺旋管式和蛇管式,其中最重要的是管壳式换热器。

管壳式换热器由安装在圆筒形壳体中的许多管子组成,管子与壳体平行,一种流体在管内流动,另一种流体在管外横过和沿着管子流动。这种换热器的主要部件有:管子(或管束)、壳体、管板、前端头盖、后端头盖(或封头)和折流板。几种管壳式换热器的详细结构示于图 3。

管壳式换热器内部结构的变化与所要求的传热和降压性能有关,还应考虑降低热应力、防止泄漏、便于清洗、维持操作压力和温度以及控制腐蚀等因素。这些换热器

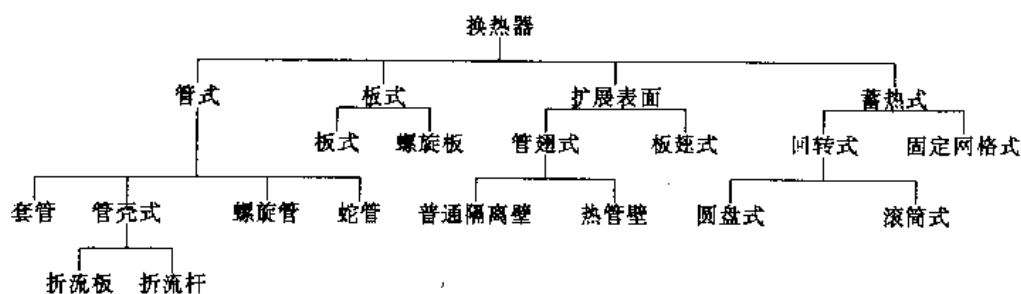


图 1 换热器根据结构的分类

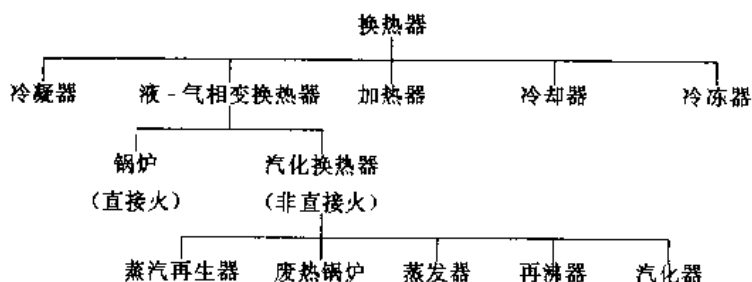


图 2 换热器根据过程功能的分类

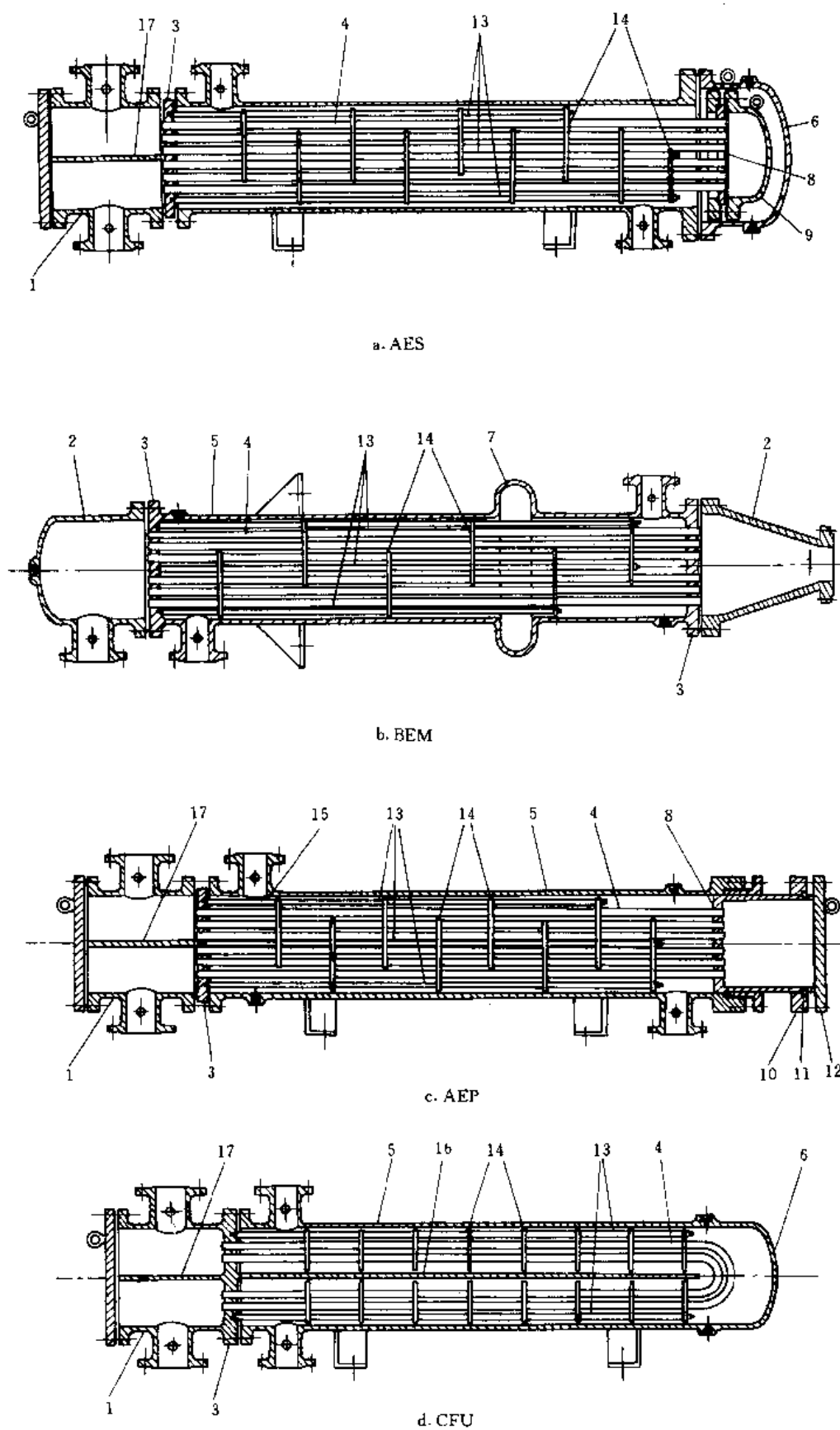


图3 管壳式换热器^[2]

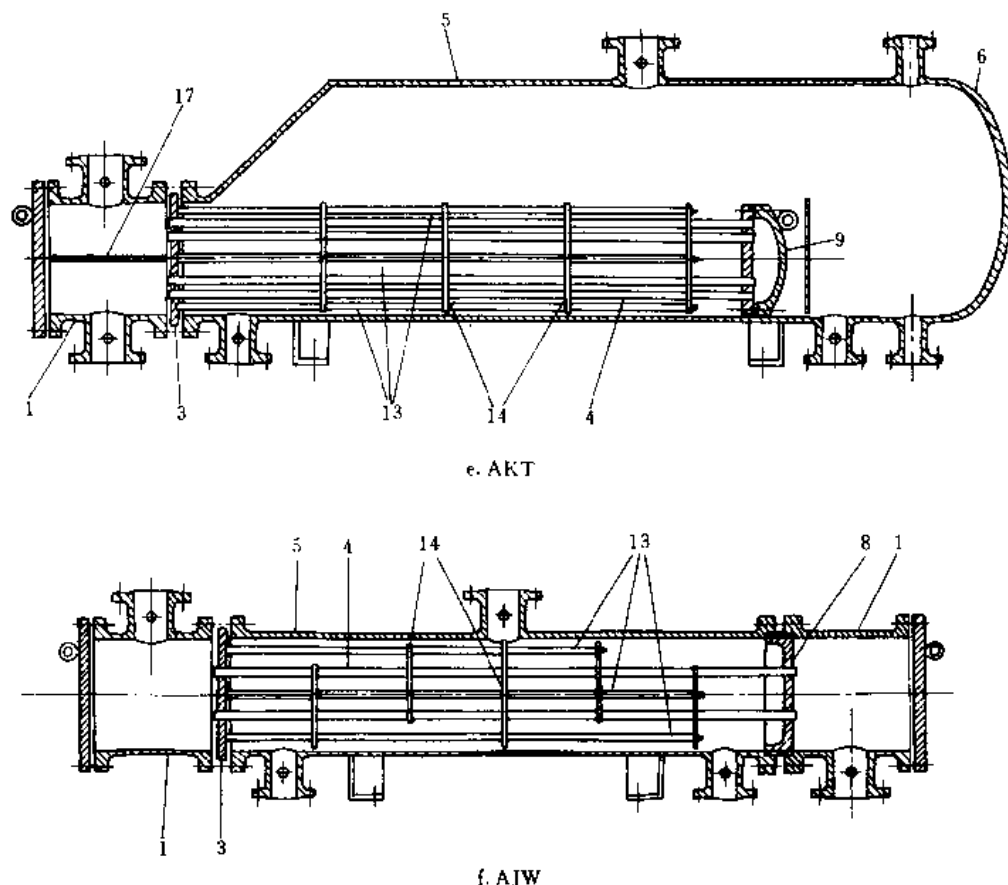


图 3 管壳式换热器^[2]

1—固定头盖-管箱；2—固定头盖-端盖；3—固定管板；4—管子；5—壳体；6—封头；7—伸缩连接（膨胀节）；
8—浮动管板；9—浮头盖；10—剖分剪切环；11—活套背衬法兰；12—浮头盖（外部的）；13—连接杆和定距管；
14—横向折流板或支承板；15—缓冲板；16—纵向折流板；17—分程隔板

根据 TEMA 标准^①，或者经其他国家修正的标准来分类和设计制造。

TEMA 规定了一套标记系统^[2]，用来标示管壳式换热器的主要型式。在这套系统中，每种换热器用三个英文字母来标示。第一个字母表明前端头盖的型式，第二个字母表明壳体的型式，第三个字母表明后端头盖的型式。这些都标示在图 4 中。一些常用的管壳式换热器为 AES、AEP、CFU、AKT 和 AJW。其他前后端头盖不同于图 3 的特殊的管壳式换热器，可以不用 TEMA 规定的字母来表示。

壳体或管束的尺寸用壳体或管束公称直径和管长来表示（根据 TEMA 标准用英寸表示），除釜式再沸器外，公称直径取壳体内径化整到最接近的整数。对釜式再沸器公称直径是口部直径（靠近流体入口处的壳体内径）其后附以壳体内径。标记一个换热器时，先注明壳体的尺寸，其后附以标示换热器型式的三个字母，以图 3 中某些换热器举例说明如下：

图 3b 固定管板式换热器，两端具有固定头盖，壳程和管程均为单程。壳体内径为 59.1cm (23.25in)，管长为 5.49m (18in)。标记为：尺寸 23-216 型式 BEM。

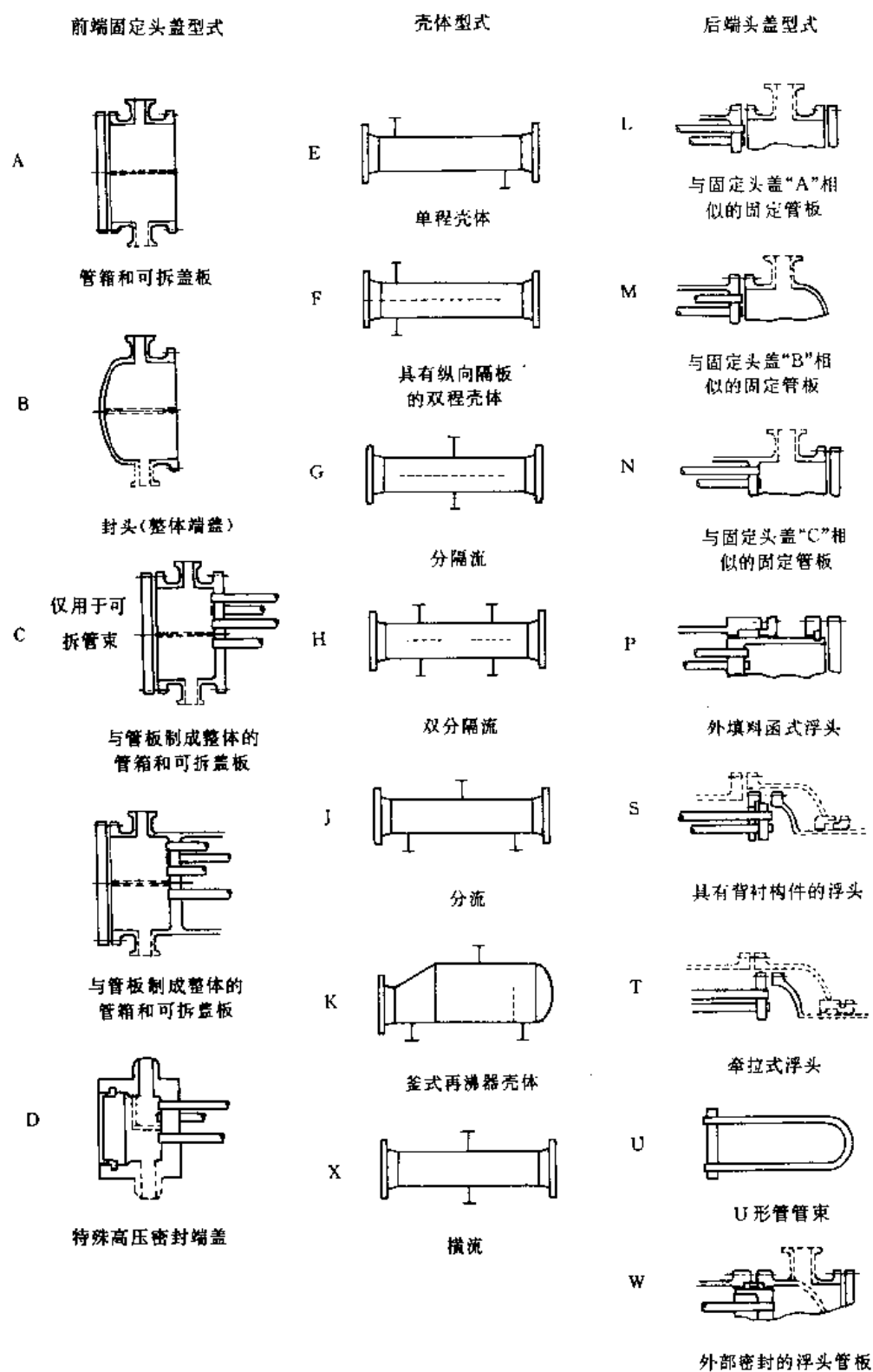
图 3c 外填料函浮头式换热器，具有可拆的管箱和盖板，单壳程双管程。壳体内径 53.3cm (21in)，管长 4.27m (14ft)。标记为：尺寸 21-168 型式 AEP。

图 3d U 形管换热器，具有与管板制成整体管箱的固定头盖和可拆盖板，装有纵向隔板的双壳程。壳体内径 78.7cm (31in)，管长 6.1m (20ft)。标记为：尺寸 31-240 型式 CFU。

图 3e 牵拉浮头釜式再沸器，具有可拆管箱和盖板。口径 63.5cm (25in)，壳体内径 1.12m (44in)，管长 6.1m (20ft)。标记为：尺寸 25/44-240 型式 AKT。

TEMA 对于 R、C 和 B 三类换热器，已经建立了用

① Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Association (美国管式换热器制造者协会标准) 的简称。

图 4 标准的壳体型式和前后端头盖型式及代号^[2]

于设计、制造和材料的机械标准。R 类指的是非直接火管壳式换热器，通常用于石油和有关的加工过程要求严格的情况。C 类指的是非直接火管壳式换热器，通常用于工业和一般加工过程中。B 类指的是非直接火管壳式换热器，用于化工过程的操作。

在管壳式换热器设计中，有关传热膜系数的计算，见热量传递。

1.1.2. 板式换热器

板式换热器是由许多薄的长方形金属板片，在框架中组合在一起而成的，如图5所示。框架通常具有一个固定的和一个可移动的端盖。在框架中，板片悬挂在上支撑梁上，并由底部支撑梁导引保证适当的组合。板片组件同固定的和可移动的端盖用侧面的螺栓夹紧在一起。支撑梁要比被压紧的板片组件长一些，以使当可移动端盖移开时，板片可以沿着支撑梁滑动，便于检查和清洗。

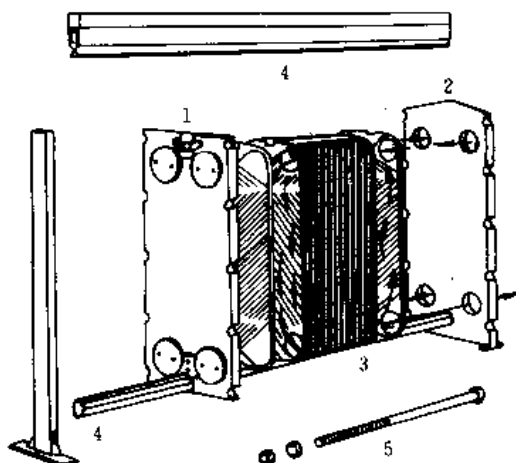


图 5 板式换热器

1—可移动的端盖；2—固定的端盖；3—板片组件；
4—支撑梁；5—压紧螺栓

板片被压制成波纹型。典型板片的波纹型式表示在图6中。组装板片时，在相邻板片间的波纹形成狭窄曲折的通道。因为相邻板片互相接触，平均板间距是完全限定的，并且被波纹的几何形状所确定。波纹还增强了板片的刚性，并通过许多接触点提供机械支承。波纹通道可增加流体的湍动，强化了传热速率，减少了污垢沉积。

板片周边的密封靠弹性垫圈（典型的厚度为5mm）来实现，垫圈被装配在板片周边的特殊沟槽中，以免被挤出。典型的垫圈材料及其应用范围列于表1中。

板式换热器的流程，根据实际需要的热负荷，可利用的压降、允许的最大最小流速和两种流体的流量，可以作单程或多程等多种组合。不管那种组合，均为逆流排列，见图7。

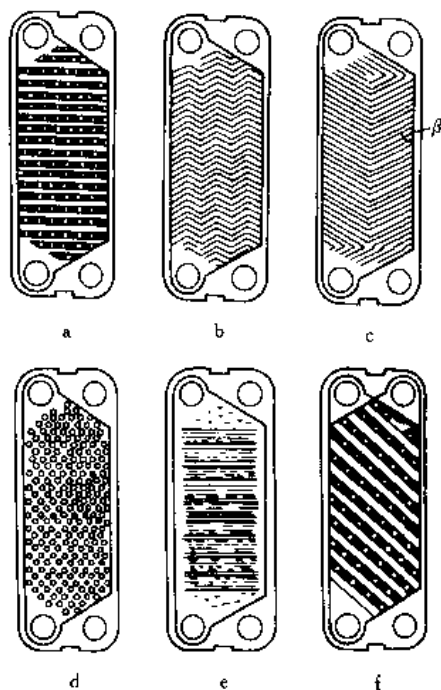


图 6 板片构型

a. 搓衣板式；b. 锯齿形；c. 人字形；d. 泡形；
e. 双沟槽搓板式；f. 倾斜搓板式

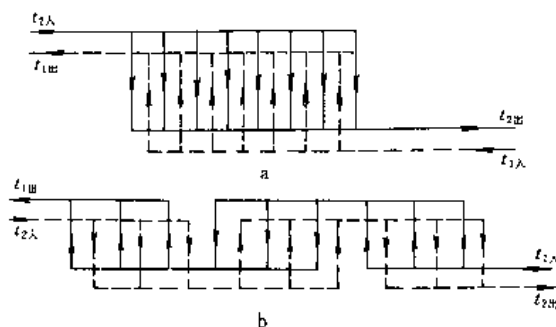


图 7 板式换热器组合流程简图

a. 一组单程逆流；b. 三组三程逆流

板式换热器具有以下优点：容易拆开进行清洗、检查和维修；结垢少、传热系数高，没有旁流和泄漏；纯逆流排列，为完成相同任务，板式换热器所需的传热面积仅为管壳式换热器的 $1/2 \sim 1/3$ ；可以根据热负荷的变化，任意调整换热面积和程数；单位体积的传热面积大，重量轻，板式换热器的总重量仅为相当的管壳式换热器的 $1/6$ ；板式换热器的持液量小，流体停留时间短，流动分布均匀，特别适用于热敏性物料的加热；热效率约高达93%，便于低品位热能的回收；板式换热器不存在管壳式换热器流动引起的振动、噪声、热应力和入口冲击等问题。

表 1 用于板式换热器的垫圈材料^[3]

垫圈材料	通用名称	最高操作温度, °C	应 用	注 释
天然橡胶	顺-1,4-聚异戊二烯	70	含氧的溶剂、酸、醇类	不耐油脂
丁苯橡胶(SBR)		80	一般水溶液、醇、碱及含氧的溶剂	
氯丁橡胶	反-1,4-聚氯丁二烯	70	醇类、酸、碱、脂肪族碳氢化合物溶剂	
丁腈橡胶		100~140	奶制品、果汁、饮料、医药及生化制品、油、汽油、动植物油、碱、脂肪族有机溶剂	耐油脂, 特别适用于乳剂
丁基橡胶		120~150	碱、酸、动植物油、醛、酮、酚及某些脂类	耐油脂性能差, 适用于牛奶制品, 耐无机化学溶剂至 150°C
三元乙丙橡胶(EPDM)		140	碱, 含氧的溶剂	不适用于油脂的液体
二甲基硅橡胶		140	通常在低温下应用, 酒精、次氯酸钠	
氟橡胶		175	高温水溶液、矿物油及汽油、有机溶剂、动植物油	
压缩石棉纤维		200~260	有机溶剂, 用于高温操作	

板式换热器某些固有限制因素, 是由板片和垫圈引起的。板式换热器的最大操作压力约为 2.5 MPa, 但一般不超过 1.0 MPa。垫圈材料(有聚四氟乙烯涂层的垫圈除外)限制了板式换热器在高腐蚀性流体中的应用; 还限制了最大操作温度到 260°C, 但一般低于 150°C, 以避免使用昂贵的垫圈材料。在相当的流速下, 板式换热器的压降较管壳式换热器高出许多, 但是, 由于流速通常较低, 所造成的压降一般是可接受的。由于垫圈周边长, 不适于高真空条件下应用。板式换热器不适于含有纤维物料的液体。在某些情况下, 可以处理悬浮液, 但最大的悬浮颗粒应不超过沟槽间隙的 1/3, 以避免堵塞。可以处理粘性流体, 但是粘度高的流体导致流动的不良分布, 尤其是在冷却时。板式换热器由于潜在的垫圈泄漏, 不适用于有毒的流体。

在板式换热器中, 对于充分发展的湍流液体, 它的强制对流传热膜系数通常可关联成式(1)。

$$Nu = c_1 Re^{c_2} Pr^{c_3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^n \quad (1)$$

式中 Nu ——努塞尔数 $= hD_h/K$;
 Re ——雷诺数 $= D_h G_b/\mu$;
 Pr ——普朗特数 $= \mu c_p/K$;
 h ——传热系数, $W/(m^2 \cdot K)$;
 D_h ——当量直径, m ;
 G_b ——热流体侧质量流速, $kg/(m^2 \cdot s)$;
 c_p ——流体定压比热容, $J/(kg \cdot K)$;
 K ——流体导热系数, $W/(m \cdot K)$;
 μ ——流体的动力粘度, $Pa \cdot s$;
 μ_w ——壁温下的流体动力粘度, $Pa \cdot s$ 。

式中经验常数 c_1, c_2, c_3 和 n 与板型及几何尺寸有关。对于过渡流及湍流区域, 典型的数值范围为^[4]: $c_1 = 0.15 \sim 0.40, c_2 = 0.65 \sim 0.85, c_3 = 0.30 \sim 0.45, n = 0.05 \sim 0.20$ 。

在层流区可采用 L        的关联式^[5]:

$$Nu = c_4 \left(\frac{L}{D_h Re Pr} \right)^{-1/3} \left(\frac{\mu_w}{\mu} \right)^{-0.14} \quad (2)$$

式中 c_4 与热边界条件和板的几何尺寸有关, 它的数值为 1.2~4.5。上式中与板长 L 的关系可用波纹间距的函数来代替。Jackson 和 Troupe^[6] 提出上式中 Re 的指数为 0.38, 这已为模拟研究所证实。

1.1.3. 螺旋板换热器

螺旋板换热器是由焊有定距管的两块比较细长的金属板, 环绕螺旋形心轴绕制, 对两种流体形成两个螺旋形通道, 如图 8 所示。基本的螺旋形元件, 可以在通道的两侧采用焊接密封, 也可以用端盖加填料密封, 可使两种流体成螺旋逆流, 也可使一种流体作螺旋流动, 另一流体作横向流动或横向与螺旋相结合的流动。整个装配的零件被封装在一个圆柱形外壳中。

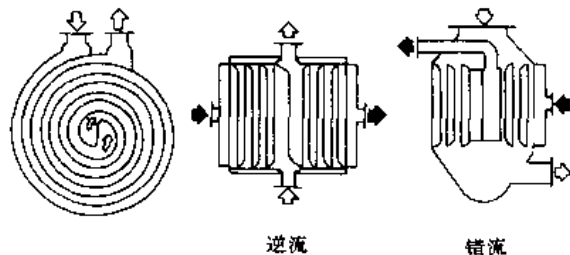


图 8 双流体逆流的螺旋板换热器

螺旋板换热器的主要优点是:传热系数高,对于水-水换热,其最高传热系数可达 $2900\text{ kW}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$,一般地能达到 $1700\text{ kW}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 左右,在同等条件下,较管壳式换热器的传热系数高20%左右;在螺旋板换热器中,由于流体流过单一通道,它可以较容易地处理粘性的、结垢的液体和料浆,结垢速率要比管壳式换热器低;此种换热器结构紧凑,不用管材,内部无效容积较管壳式换热器少。

螺旋板换热器的缺点是:它的尺寸和操作压力受到一定的限制,最大操作压力不超过 1000 kPa ,最高操作温度不超过 500°C ;此外,它的阻力比较大,检修和清洗困难;当处理腐蚀性介质时,应选用耐腐蚀的金属材质制作。

计算螺旋板换热器传热系数的关联式^[7]如下:

对于定距柱密度 $n_s=116\text{ 个}/\text{m}^2$ (相当于定距柱间距为 100 mm),定距柱尺寸为 $\phi 10\times 10$,其传热膜系数关联式见式(3)。

$$Nu=0.04Re^{0.78}Pr^n \quad (3)$$

对于 $n_s=232\text{ 个}/\text{m}^2$ (相当于定距柱间距为 70 mm),定距柱尺寸为 $\phi 10\times 10$,其传热膜系数关联式为:

$$Nu=0.029Re^{0.83}Pr^n \quad (4)$$

以上两式适用于湍流区,对于气体、液体均适用。式中 Pr 数的指数 n 值,对于液体加热或气体冷却 $n=0.4$;对于液体冷却或气体加热 $n=0.3$ 。

1.1.4 板翅式换热器

前述管壳式和板式换热器,设计的传热效率通常小于60%。单位体积的换热面积,通常小于 $700\text{ m}^2/\text{m}^3$ 。在许多应用中,要求换热器有较高的换热效率,高达98%,而且体积和重量又受到限制。这就要求发展更为紧凑的换热设备。板翅式换热器就是其中之一。

板翅式换热器的结构型式很多,其基本结构单元如图9所示。在两块平板之间,夹入一块波纹状或其他形状的金属导热翅片,两边用侧条密封,构成单元体。对各单元体进行不同的叠放和适当的排列,并焊接成牢固的组装件,称为芯部或板束。最后将带有流体进出口的集流箱钎焊到板束上,组成了完整的板翅式换热器。

常见的翅片形状如图10所示。

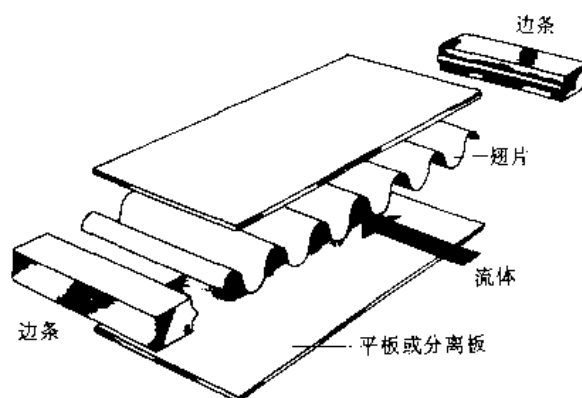


图9 板翅式换热器的基本单元

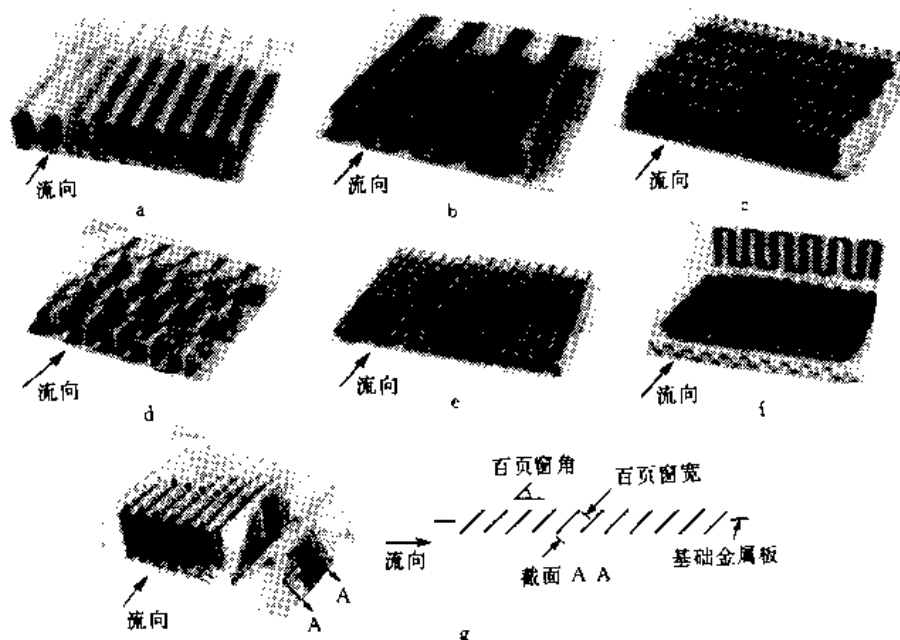


图10 板翅换热器中,翅片的几何形状

a. 平直三角形翅片;b. 垂直矩形翅片;c. 波纹翅片;d. 分支条状翅片;e. 圆形穿孔翅片;f. 针翅片;g. 多层百叶窗式翅片

板翅式换热器的主要优点是:传热效率高,在强制对流下空气的传热膜系数范围为 $35 \sim 350 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$,油的传热膜系数为 $1200 \sim 1800 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。该种换热器结构紧凑,每单位体积的传热面积可高达 $2500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。其缺点是流道狭窄,容易发生堵塞,一旦结垢很难清洗,如内部损坏也很难修理。

各种翅片几何形状表面的传热基础数据可参阅文献[8,9]。分支型条状翅片(图10d)是紧凑型换热器中最广泛采用的增强型翅片。除翅片间距 S 及板间距 b 外,主要变量还有翅厚 δ_t 和沿流动方向翅条的长度 L_{ef} 。该种表面的设计推荐应用 Joshi 和 Webb 的关联式^[10],它是建立在几何参数在 $0.13 < S/b < 1.0$, $0.012 < \delta_t/L_{ef} < 0.048$ 和 $0.04 < \delta_t/S < 0.20$ 范围内变化的21种芯部(板束)测试数据的基础上的。Joshi 和 Webb 通过流动观察,确定脱离层流时尾部的雷诺数 Re^* 为:

$$Re^* = 257.2 \left(\frac{L_{ef}}{S'} \right)^{1.23} \left(\frac{\delta_t}{L_{ef}} \right)^{0.58} \times \left[\frac{\delta_t}{D_h} + 1.328 \left(\frac{L_{ef}}{D_h} \right)^{0.5} Re^{-0.5} \right]^{-1} \quad (5)$$

当雷诺数 $(G_h D_h / \mu) Re < Re^*$ 时, f 和 j 因子由下式给出:

$$f_L = 8.12 Re^{-0.74} \left(\frac{L_{ef}}{D_h} \right)^{-0.41} \left(\frac{S}{b} \right)^{-0.02} \quad (6)$$

$$j_L = 0.53 Re^{-0.58} \left(\frac{L_{ef}}{D_h} \right)^{-0.15} \left(\frac{S}{b} \right)^{-0.14} \quad (7)$$

当雷诺数 $Re > Re^* + 1000$ 时, f 和 j 因子为:

$$f_T = 1.12 Re^{-0.36} \left(\frac{L_{ef}}{D_h} \right)^{-0.65} \left(\frac{\delta_t}{D_h} \right)^{0.17} \quad (8)$$

$$j_T = 0.21 Re^{-0.40} \left(\frac{L_{ef}}{D_h} \right)^{-0.24} \left(\frac{\delta_t}{D_h} \right)^{0.02} \quad (9)$$

在过渡区域 $Re^* < Re < Re^* + 1000$ 内的 f, j 因子,可在 f_L, j_L (在 Re^* 时)和 f_T, j_T (在 $Re^* + 1000$ 时)之间用对数线性内插法求得。

f 和 j 因子的定义如下:

$$f = \frac{\tau_w}{[\rho v^2 / (2g)]} = \frac{\Delta p}{[\rho v^2 / (2g)]} \cdot \frac{D_h}{2L_{ef}} \quad (10)$$

$$j = (St \cdot Pr^{2/3}) = (Nu \cdot Pr^{-1/3}) / Re \quad (11)$$

式中 S' ——两翅片间的距离, $S' = S - \delta_t, \text{m}$;

St ——斯坦顿(Stanton)数 $= \frac{Nu}{Re \cdot Pr}$;

ρ ——流体密度, kg/m^3 ;

v ——流体平均速度, m/s ;

g ——重力加速度, m/s^2 ;

D_h ——当量直径 $= \frac{4A_0 L_{ef}}{A}, \text{m}$;

A ——一个翅条长度的传热面积, m^2 ;

A_0 ——自由流通截面, m^2 ;

Δp ——换热器芯部一侧流体静压降, Pa ;

τ_w ——壁处剪应力, Pa 。

根据 f 和 j 因子的定义,可进而求得传热膜系数 h 和流阻 Δp 。关联式估算值有82%的 f 因子和91%的 j 因子的数据在 $\pm 15\%$ 误差范围以内。

1.1.5 管翅式换热器

在气-液换热器中,液侧的传热系数通常较气侧的传热系数高很多。因此,为平衡两侧的传热能力($\approx hA$),以优化换热器的性能,在气侧采用翅片以增加传热面积 A 。这就调整了液流侧和气流侧之间的传热能力。

在管翅式换热器中,最常用的是圆管和矩形管,但也有用椭圆管的。翅片通常是用在管外,但在某些应用中,翅片也被用于管内。翅片与管子的连接,可以采用紧密机械配合紧绕、粘接、锡焊、铜焊、高频焊接或挤压成型等方法。

管外翅片有以下几种类型。

a. 在单根管子上的常规翅片,称为单根翅片管或简称翅片管,如图11所示。

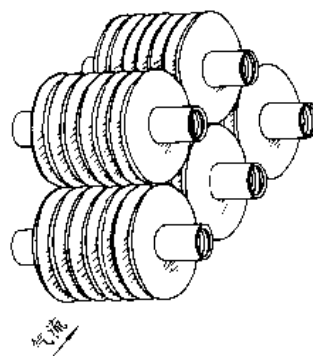


图11 单根翅片管

b. 在管组上的平的、波纹的或中断的连续平板翅片,如图12所示。

c. 在单根管子上的纵向翅片,如图13所示。其中连续板翅式换热器结构简单,具有大规模生产的结构特点,单位传热表面的费用通常是较低的。单根翅片管比较结实,多用于大型管翅式换热器中。纵向翅片管通常用于冷凝及套管式换热器中的粘性流体。

当一种流体与另一种流体相比,处于较高的传热系数时,则可采用管翅式换热器。

例如在空调和致冷中用作冷凝器和蒸发器,在电厂中用作冷凝器和油冷却器,在化工和动力工业中用作空冷器。

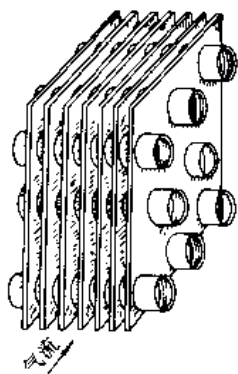


图12 在管组上的板翅片

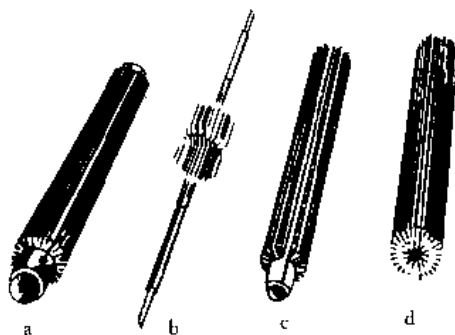


图13 单根纵向翅片管

- a. 连续平翅; b. 分割的扭曲翅片;
c. 钻孔翅片; d. 内外纵向翅片

在计算翅片侧的传热面积时,应考虑扩展表面效率 η_0 ,参见2.1.1.节中的 η_0 。关于翅片侧传热膜系数的计算,对于上述第1种和第3种型式简单的翅片,可参照光管对流传热的计算式,对于连续的形状复杂的翅片,可参照相应板翅式换热器的经验关联式^[8,9]计算。

1.1.6. 蓄热器

蓄热器是一种蓄热式的换热器,为了保持生产连续进行,或者采用转动蓄热床层的方法,使固定的气流进出转动的床层,如回转式蓄热器,见图14a;或者通过阀门的开闭,使气流交替地进出固定的蓄热床层,如固定床层式蓄热器,见图14b。后者有时称为间歇流动式蓄热器或双向蓄热器。

盘式回转蓄热器与间歇式蓄热器相比,虽然操作简单,但两种换热流体间的密封问题不好解决,尤其是当压差较大时,泄漏更为严重。此外,机械结构也比较复杂。

蓄热器的主要优点是:可以采用比间壁式换热器更紧凑的换热表面,例如应用翅片结构和许多精细分隔的床层材料,提供很高的表面密度;根据应用的场合,制作蓄热器还可以选择各种材料,如金属、陶瓷、尼龙、塑料和

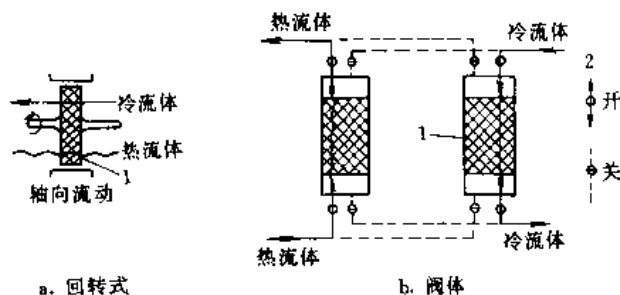


图14 蓄热式换热器

1—蓄热床层;2—阀门位置

纸板等;此外它的体积小、重量轻,使蓄热器单位传递表面的费用,较之相当的间壁式换热器要低得多,由于流体在同一流道中交替流动,所以具有自己清扫床层表面的能力。蓄热器最适宜于需要具有较高换热效率的气-气换热,通常效率大于85%。

蓄热器的主要不足是:存留在通道中的少量流体,在切换过程中不可避免地被带入另一种流体中。所以当两种流体不允许相互混合时,就不能使用这种类型的换热设备。

1.2. 冷凝器

冷凝器用于将蒸汽冷凝成液体,被广泛地用于能源、化工、制冷、汽车制造等工业部门。冷凝器的种类很多,广义地说可分成直接接触式和间接接触式。

1.2.1. 直接接触式冷凝器

在直接接触式冷凝器中,被冷凝的工艺流体与冷却剂互相直接接触传递热量,冷凝效率高,价格低廉,没有结垢问题。但是,由于工艺流体与冷却剂直接混合,应用受到限制。在这类冷凝器中,用得最多的是喷淋式冷凝器。过冷液体直接喷淋到被冷凝的蒸气中如图15a所示。如果冷却剂不清洁,在喷头易堵的情况下,可采用盘式冷凝器,如图15b所示,多效蒸发器末效负压蒸气的冷凝,大多采用这种型式的冷凝器。其中蒸气与喷淋的冷却水直接接触,冷凝后从下降管排出。少量不凝性气体可以通过真空泵从顶部排出。也可随冷却水一起从下降管排出,此时水在下降管中要有一定的速度,通常大于2m/s,因此还需要适当提高下降管的高度。通常把这种冷凝器称为自排不凝性气体的混合式冷凝器,在蒸发装置上已广泛应用,见图15c。有关这种冷凝器的计算可参见文献[11]。

1.2.2. 间接接触式冷凝器

在化工生产中,大多数工艺流体被加热、冷凝或冷却

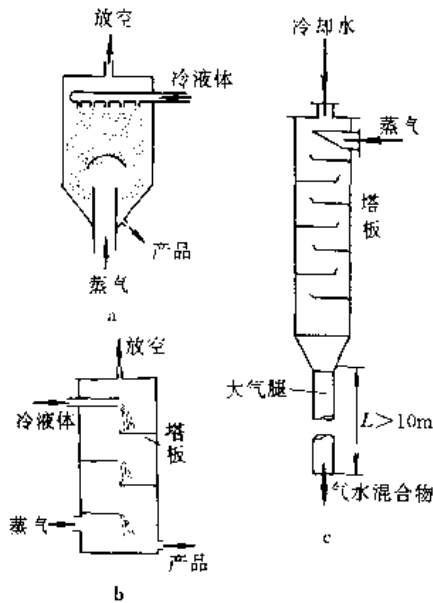


图 15 冷凝器

- a. 喷淋式冷凝器; b. 盘式冷凝器;
c. 自排不凝气冷凝器

时,一般都不能与热载体或冷却剂直接接触,往往采用间接接触式冷凝器。前面提到的各种间壁换热器,原则上都可用作间接接触冷凝器。在化工和能源工业中,用得最多的还是管壳式换热器。冷却剂可以是水或者是其他需要加热的较冷的工艺流体。冷凝过程可以在管内,也可以在管外发生,管子可以是水平的,也可以是垂直的。被冷凝的可以是单组分或多组分(可混合的或不可混合的)的蒸气或者带有不凝性气体的蒸气。在冷凝器中,除冷凝外,还可能发生过热蒸气的冷却和饱和液体的过冷等多种情况。冷凝器设计最重要的特点之一是考虑不凝性气体的排放问题。有关管壳式冷凝器的设计,将在2.2.2节中介绍。

管翅式冷凝器,通常以空气作为冷却剂,称为空气-冷却冷凝器,大量用于炼油厂蒸馏塔顶蒸气的冷凝以及制冷、空调装置中。它是一组水平翅片管束,冷凝在管内发生,空气在管外吹过。这种冷凝器通常呈扁平状,空气流过的面积很大,流道却很短,这样可以减少风机的能耗。详细情况可参见文献[12]。

板翅式冷凝器广泛用于深冷工业,此时一侧发生冷凝(例如空气),另一侧发生沸腾或蒸发(例如液氮)。传热有效温差一般不超过 5°C 。这种换热器结构紧凑,流道很窄,容易堵塞,因此要求流体非常干净或不结垢。有关它的设计方法,在文献[13]中有详细论述。

在制冷工业中,用得较多的还有蒸发式冷凝器。它实际上是蛇管冷凝器和凉水塔组合在一起的换热设备,如图16所示。水在管外喷淋,水成膜状覆盖在管子外表面

上,管排的下部吹入空气与水直接接触,工艺蒸气在管内冷凝。蒸汽冷凝释放出来的热量,通过管壁传给冷却水,空气与水之间同时又以传热、传质的方式,将水中的热量及时被空气带走,使水温基本保持不变。冷却水在系统内循环使用。蒸发式冷凝器主要是靠水蒸发,以潜热形式带走热量,与一般的冷凝器水以显热形式带走热量相比,其优点是节省冷却水的用量。其次可使工艺流体在更低温度,甚至低于环境温度下(接近湿球温度)冷凝放热,因此可以提高动力工厂和制冷系统的效率。有关这种冷凝器的情况及设计方法可参见文献[14]。

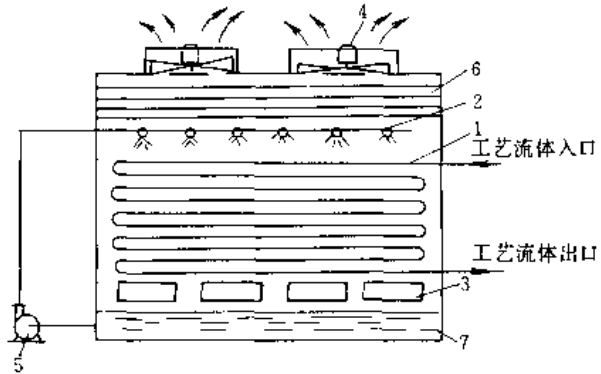


图 16 蒸发式冷凝器结构示意图

- 1—冷凝管排;2—喷嘴;3—新鲜空气入口;
4—排风机;5—循环水泵;6—捕沫器;7—水池

1.3. 再沸器

再沸器亦称重沸器,实际上也是蒸发器,但它的功能是在蒸馏塔底部,从工艺液体中产生蒸气。所产生的蒸气为蒸馏塔提供能量。常用的再沸器有以下几种型式,见图17。

1.3.1. 釜式再沸器

釜式再沸器(TEMA K型壳体)如图17a所示。通常是由U形管(双管程)组成的水平管束,放在一个特大型的壳体中,管束直径大致是壳径的50~70%。被蒸发的液体从底部进入并浸没管束。蒸气占据壳体上部很大的没有管子的空间,此处同时作为汽液混合物的分离空间,因此从顶部接管排出的几乎是干蒸气。进料液的速率要大于气化速率。过量的液体(含有低挥发组分),通过溢流堰经出料管从底部的另一端排出。典型的溢流堰高度超过管束高度50~150mm。为维持液体的循环速率,管间距与管径之比应保持在1.5~2之间。通常作为池式沸腾装置的釜式再沸器,在管束中流动沸腾仍然是主要的。

1.3.2. 内部式再沸器

内部式或管束在塔内的再沸器如图17b所示,类似

釜式再沸器,但没有外壳,把加热管束直接插入蒸馏塔底部液槽中。这种型式的再沸器通常用于低热负荷和不结垢的液体,并且省去了壳体和管道系统。

1.3.3. 垂直热虹吸再沸器

垂直热虹吸再沸器如图17c所示,是一个具有TEMA E型壳体、单管程、在管内沸腾的换热器。对宽沸程混合物低压操作的情况,管径为25~50mm,管长一般取2.4~3.7m。由于出口处速度较高,所以出口管要短,它的流通截面应等于全部加热管的截面,入口管的截面要小(不超过全部管截面的50%),使其在流动不稳定时起到限制流动的作用,达到稳定操作的目的。在非真空状态操作时,液位要保持在上面管板处。当在真空状态操作

时,液位必须降至管长的 $3/10 \sim 6/10$ 处。汽液混合物离开再沸器在塔内分离。

1.3.4. 水平热虹吸再沸器

水平热虹吸再沸器如图17d所示。是一个具有TEMA X、G、H或E型壳体,在壳侧沸腾,具有单管程或双管程的换热器,流动被入口管线所限制,以达到稳定操作和很好控制再沸器的目的。

1.3.5. 强制循环再沸器

强制循环再沸器用于严重结垢,高粘性或带有固体颗粒的液体或者蒸发速率很低的情况。循环泵安装在液体进料管线上。在多数情况下,液体在管侧沸腾,但在特

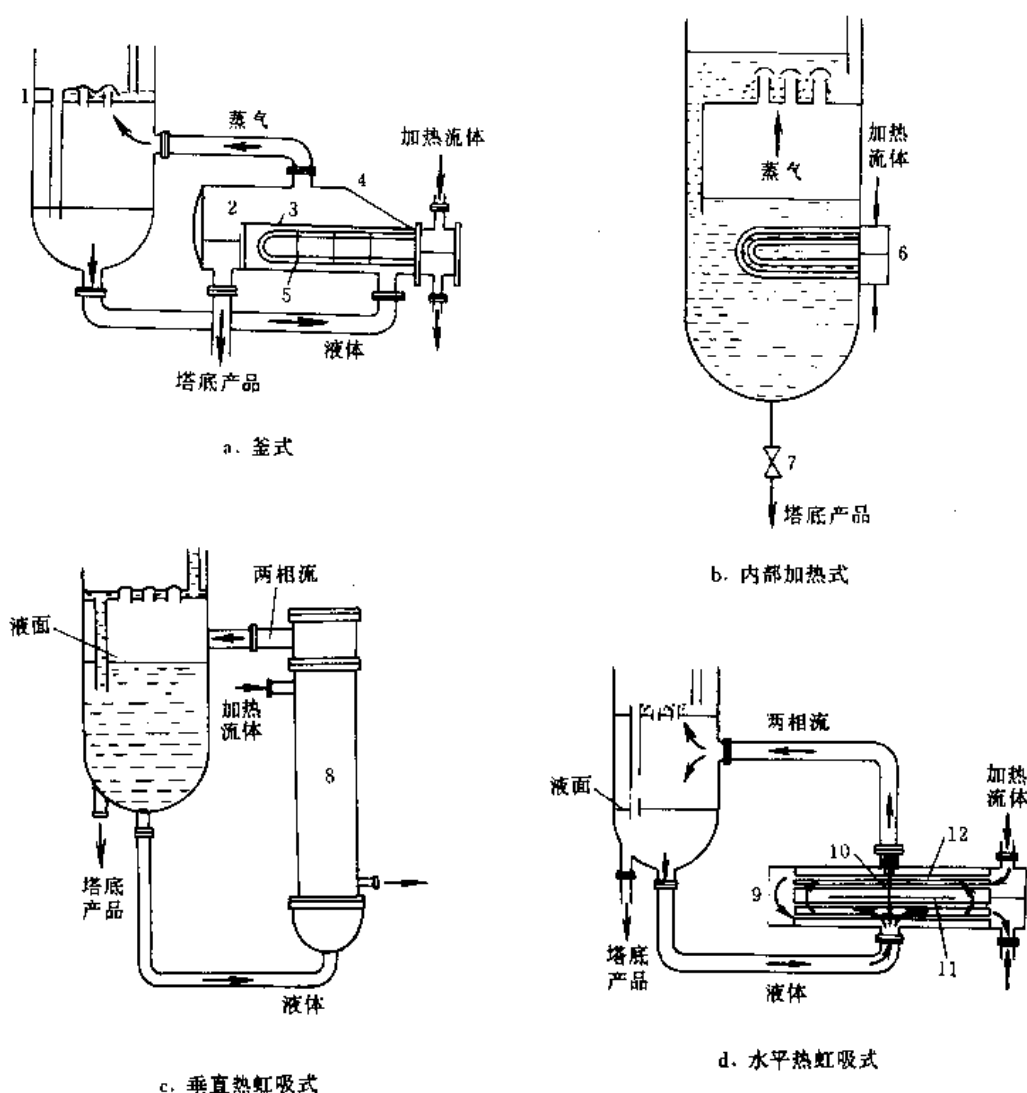


图17 再沸器装置

1—蒸馏塔; 2—溢流堰; 3—U形管束; 4—釜式再沸器; 5—支承折流板; 6—内部再沸器; 7—阀;
8—热虹吸再沸器; 9—水平再沸器(G型壳体); 10—管支承折流板; 11—水平折流板; 12—管束

殊应用中也可在壳侧沸腾。再沸器可以是水平的,也可以是垂直的。通常由于循环速度高,循环液在再沸器内只有一小部分汽化。

表2中就上述几种主要型式再沸器的几个重要工艺条件进行比较^[15]。该表可为选用再沸器提供参考。

表 2 几种再沸器的比较^[15]

工艺条件	釜式或内部加热式	水平壳侧热虹吸式	垂直管侧热虹吸式	强制循环式
操作压力				
中等	E	G	B	E
接近临界	B-E	R	Rd	E
高真空	B	R	Rd	E
设计温差 ΔT				
中等	E	G	B	E
大	B	R	G-Rd	E
小	F	F	Rd	P
很小	B	F	P	P
结垢情况				
清洁	G	G	G	E
中等	Rd	G	B	E
严重	P	Rd	B	G
非常严重	P	P	Rd	B
混合物沸程				
纯组分	G	G	G	E
窄馏分	G	G	B	E
宽馏分	F	G	B	E
非常宽馏分及粘性液体	F-P	G-Rd	P	B

注: B 最好; G 好操作; F 尚好操作, 还可选更好的; Rd 除非精心设计, 否则是冒险的, 在某些条件下, 还可选更好的; R 由于数据不足是冒险的; P 不好操作; E 可操作, 但昂贵, 没有必要。

1.3.6. 废热锅炉

废热锅炉用于从烟道气回收热量或者通过产生蒸汽冷却和控制工艺过程气体。产生的蒸汽可以用于工业生产过程、产生动力或室内采暖。对既燃烧燃料又从气流中回收热量操作的联合锅炉也称为废热锅炉。

废热锅炉可分成火管式和水管式两种类型。在火管式锅炉中, 热的气体穿过管内流动, 水-蒸汽混合物在管外流动。在水管式锅炉中, 水-蒸汽混合物穿过管内流动, 而热的气体在管外流动。火管式锅炉设计成自然循环, 而水管式锅炉则设计成自然循环或强制循环。

火管式锅炉用于从压力较高的高温工艺气体中回收或移出热量。例如, 在蒸汽-甲烷重整过程中, 高压气体在几百个 kPa, 870~980℃ 条件下离开重整器。锅炉类似于管壳式换热器。因为高压蒸汽在壳程中产生, 所以壳体和

管子都承受压力, 壳体和管子壁厚应适当地选择。

火管式锅炉通常限制蒸汽压力不超过 5.9 MPa。如果所需的流动面积小于 0.4 m², 由于结构比较简单, 所以它通常较水管式锅炉更为节约。火管式锅炉的换热器效率通常为 65~75%^[16]。

水管式锅炉用于在接近大气压条件下, 从烟道气中回收热量。几乎所有的水管式锅炉采用翅片管, 对于那些气体温度超过 760℃ 的水管式锅炉, 则采用光管。对于具有翅片的水管式锅炉的换热器效率, 通常为 90~95%, 而没有翅片的水管式锅炉则为 65~75%^[16]。

在自然循环的锅炉中, 由于蒸发面上蒸汽-水混合物与下降管中水的密度差, 产生热虹吸作用或自然循环。在此情况下, 水管可以是垂直的, 也可以是倾斜的。当在垂直气流的锅炉中采用水平管时, 因为浮力, 不能充分维持自然循环, 所以必须采用强制循环。

自然循环锅炉费用较少, 结构上比较容易处理, 并且仅需要最少的维护。在自然循环锅炉中的循环比(水质量流量与蒸汽质量流量之比)是变化的, 从 15:1 到 25:1。而强制循环锅炉的循环比限制在 5:1~7:1, 则泵的尺寸和动力消耗为最小。

火管式锅炉可以是水平管, 也可以是垂直管, 其中蒸汽-水混合物多数是自然循环, 通常它用工艺气体加热。有多种火管式锅炉可以利用, 进一步设计细节可参见文献[17, 18]。

具有垂直管和倾斜管自然循环的水管式锅炉与水平管强制循环的水管式锅炉相比, 后者可靠性差些, 而且较昂贵。对于自然循环的锅炉, 可以采用无翅片的, 也可采用带翅片的管子, 或者采用无翅片刺刀管。另外, 还有许多型式的水管式自然循环锅炉可以利用, 进一步设计细节, 可参见文献[17, 18]。

2. 换热设备的设计

设计换热设备考虑的主要内容包括:

- 工艺和设计的说明;
- 传热和流体力学设计;
- 包括操作和维护考虑的机械设计;
- 制造考虑的问题和费用;
- 更换选择的因素和系统的最优化。

在上述考虑的诸问题中, 存在着很强的相互作用和影响, 如图 18 中双向箭头所指出的。例如当设计一个结垢严重的管壳式换热器时, 在工艺说明中, 适当选择组件、几何形状和材料, 使结垢和腐蚀减至最小和便于清洗。在传热和流体力学设计中, 应根据污垢热阻和清洗周期, 适当考虑需要增加传热表面的数量。对机械设计来说, 从结垢和腐蚀的角度, 选择适宜的材料, 以达到换热器所要求的使用寿命。还应制订清洗和维修的计划。管子的规格还能影响到传热和压降。材料和规格的选择以及清洗周期

还将影响换热器的建造费用和操作费用。这些都会对换热器的几何形状, 传热与流体力学设计和机械设计产生影响。因为除了定量的计算之外, 还必须引入许多定性的评价, 所以整个设计方法是十分复杂的。关于设计方法的详细讨论, 可参见文献[19]。

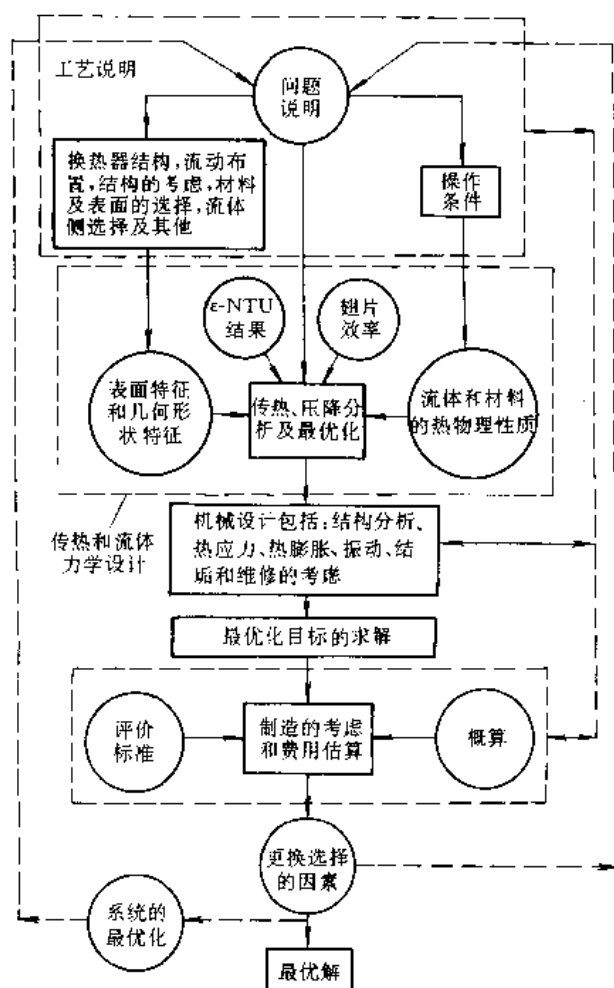


图 18 换热器的设计方法

在换热器设计中, 许多因素的评估常常与工艺需要是相冲突的。换热器型式的选择与一些重要的设计参数有关。下列因素将影响换热器型式的选择:

(1) 压力 非常高的或非常低的压力将排除某些型式的换热器, 例如板式换热器。

(2) 温度 如果温度超过了常用构造材料的温度极限, 可能需要特殊的和昂贵的合金。

(3) 流体特性 需考虑:

a. 腐蚀性流体和那些要求污染最少的流体, 将需要特殊的构造材料;

b. 必须防止剧毒的流体泄漏到另一流体或周围环境中, 因此要求特殊的设计;

c. 必须保证防止可燃的或具有爆炸倾向的流体泄漏;

d. 流体的相态即液相、气相或多相混合物, 将影响某些型式换热器的选用;

e. 物理性质如粘度影响传热和压降, 因而也影响换热器的选择;

f. 流体结垢特性也将影响换热器的选择。

(4) 换热器的尺寸 有可能排除换热器的某些设计。

(5) 温差和达到的温度 影响壳体型式、换热器的程数甚至换热器型式的选择。

(6) 压降 当压降是关键性的参数时, 应选择那些可以精确计算的换热器型式。

2.1. 换热器的设计

2.1.1. 传热的基本方程

为了决定换热器中的传热和进出口温度, 所采用的基本方程是能量(和质量)守恒和速率方程, 可以用微分或积分的形式。参见图19, 穿过微元体 dx 、表面积 dA 时热流体的温度下降 dT_h 和冷流体温升 dT_c , 对任意排列的换热器则有:

$$dq = q'' dA = -C_h dT_h = +C_c dT_c \quad (12)$$

微分形式的总速率方程为:

$$dq = q'' dA = U(T_h - T_c) dA = U \Delta T dA \quad (13)$$

式中 q'' ——热通量, W/m^2 ;

U ——总传热系数, $W/(m^2 \cdot K)$ 。

其余符号见图19中的标注。

对换热器积分, 式(12)、(13)的积分形式为:

$$q = C_h(T_{h1} - T_{h2}) = C_c(T_{c2} - T_{c1}) \quad (14)$$

$$q = UA \Delta T_m = \frac{\Delta T_m}{R_0} \quad (15)$$

式中 q ——传热速率, W ;

ΔT_m ——平均温差, $^\circ C$;

R_0 ——总热阻, $R_0 = \frac{1}{UA}$, K/W 。

真实的平均温差与换热器的结构(流动布置)和在每个流体中的混合程度有关。总热导 UA 的倒数称为总热阻 R_0 , 平均总传热系数定义为:

$$U_m = \frac{1}{A} \int_A U dA \quad (16)$$

除非另有说明, U_m 通常简化为 U , 这是由于在理论推导和实验测量中, 都把 U 看作是均匀的常数。注意将式(13)积分与式(15)合并, 可得到下面定义 ΔT_m 的

表达式:

$$\frac{1}{\Delta T_m} = \frac{1}{q} \int_q \frac{dq}{dT} \quad (17)$$

总热阻 R_0 由一系列分热阻组成, 如图 20 所示。

$$\begin{aligned} \frac{1}{UA} = R_0 &= R_h + R_{sh} + R_w + R_{sc} + R_c \\ &= \frac{1}{(\eta_0 h A)_h} + \frac{1}{(\eta_0 h_s A)_h} + R_w + \frac{1}{(\eta_0 h_s A)_c} + \frac{1}{(\eta_0 h A)_c} \end{aligned} \quad (18)$$

式中 R_h ——热侧的对流膜阻, K/W;

R_{sh} ——热侧污垢热阻, K/W;

R_w ——壁热阻, K/W;

R_{sc} ——冷侧污垢热阻, K/W;

h_s ——污垢系数, W/(m²·K);

h ——对流传热膜系数, W/(m²·K);

η_0 ——扩展表面效率。

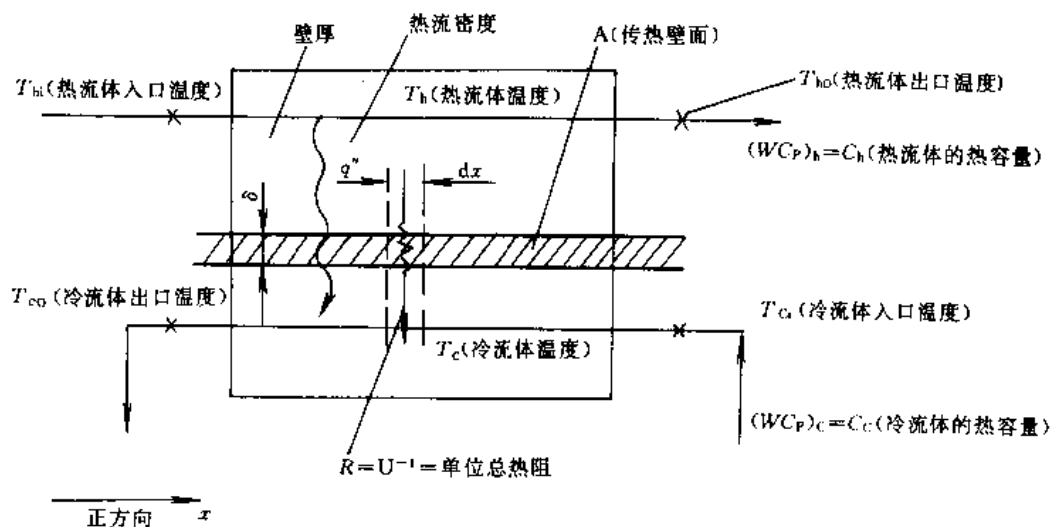


图 19 换热器中的各种变量

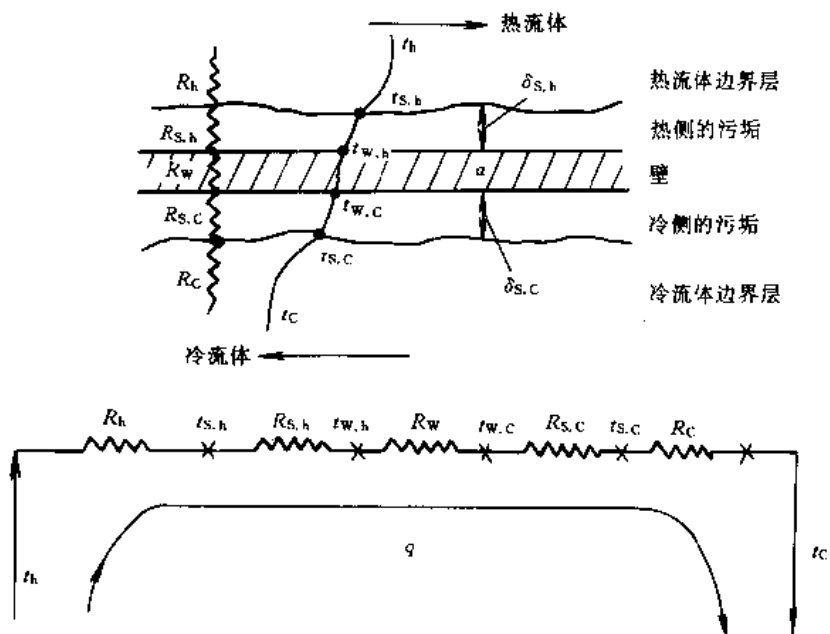


图 20 换热器截面的热流回路

其中壁热阻为:

$$R_w = \begin{cases} \frac{\delta}{A_w K_w} & \text{对平板} \\ \frac{\ln(d_o/d_i)}{2\pi K_w L N_i} & \text{对单层壁圆管} \\ \frac{1}{2\pi L N_i} \left[\sum_{j=1}^n \frac{\ln(d_{j-1}/d_j)}{K_{w_j}} \right] & \text{对多层壁圆管} \end{cases} \quad (19)$$

式中 δ ——平板厚度, m;

A_w ——热传导的总壁面积, m^2 ;

K_w ——金属壁的导热系数, $W/(m \cdot K)$;

d_o ——管子外径, m;

d_i ——管子内径, m;

L ——管长, m;

N_i ——管子的数目。

对于板翅式或一般换热器的平壁则有:

$$A_w = L_1 L_2 N_p \quad (20)$$

式中 L_1 、 L_2 和 N_p 分别为隔离板的长、宽和平板数目。对于扩展表面效率 η_0 则有:

$$\eta_0 = 1 + \frac{A_t}{A} (1 - \eta_t) \quad (21)$$

式中 A_t ——翅片表面积, m^2 ;

A ——总表面积 (翅片加上原有表面之和), m^2 ;

η_t ——翅片效率。

有关各种形式等厚板-翅和管-翅的翅片效率 η_t , 可参见文献[9]。

2.1.2. 传热分析的无量纲方法

对各种型式换热器的能量守恒和速率方程的式(12)、(13)积分, 结果可整理出三个无量纲 (即因次) 数群。根据选择不同的无量纲数群, 可导出四种方法: 换热器效率-传递单元数 (ϵ -NTU) 法, 温度效率-传递单元数 (P -NTU) 法, 对数平均温差 (LMTD) 法及 ϕ - P 法。各种方法的无量纲数群, 它们的函数关系以及如何计算 q 值, 都总结在表3中^[20]。各无量纲数群之间的关系总结在表4中^[20]。各无量纲数群的简短说明如下。

换热器效率 ϵ 是一个效率因子, 具有热力学的意义。它是在任何型式换热器中, 从热流体实际传递给冷流体的热量与热力学极限最大可能传递的热量之比^[20]。它也是 C_{\min} 流体的温度效率。它的数值范围从0~1。

传递单元数 NTU 是总热导 UA 与较小的热容量 C_{\min} (C_h 与 C_c 中的最小者) 之比。可把它看成 C_{\min} 流体的无因次停留时间、温度比或修正的斯坦顿数^[21]。它的数值范围可以从0~ ∞ 。对于大部分工艺的换热器, 它的数值约为0.5~2。

热容量比 C^* 是两种流体中, 较小的与较大的热容量之比, 因此 $C^* \leq 1$ 。

换热器中流体的温度效率或热效率 p , 是流体的温升 (或温降) 与两流体入口温差之比, 对于 C_{\min} 流体 $p = \epsilon$, 对于 C_{\max} 流体 $p = \epsilon C^*$ 。因此 $p \leq \epsilon$, 与 C_{\min} 或 C_{\max} 侧的 p 值有关。

两流体热容量之比称为 R , $R_1 = C_1/C_2$, $R_2 = C_2/C_1$, R 的范围可以从0~ ∞ 。

表 3 ϵ -NTU, P -NTU, LMTD, ϕ - P 方法的无量纲数群和综合的函数关系

ϵ -NTU 法	P -NTU 法
$q = \epsilon C_{\min} (T_{hi} - T_{ci})$ $\epsilon = \phi(NTU, C^*)$ 流动的布置) $\epsilon = \frac{C_1(T_{hi} - T_{ho})}{C_{\min}(T_{hi} - T_{ci})} = \frac{C_2(T_{co} - T_{ci})}{C_{\min}(T_{hi} - T_{ci})}$ $NTU = \frac{UA}{C_{\min}} = \frac{1}{C_{\min}} \int_A U dA$ $C^* = \frac{C_{\min}}{C_{\max}} = \frac{(WC_p)_{\min}}{(WC_p)_{\max}}$	$q = P_1 C_1 (T_{2,i} - T_{1,i})$ $p_1 = \phi(NTU, R)$ 流动的布置) $p_1 = \frac{T_{1,o} - T_{1,i}}{T_{2,i} - T_{1,i}}$ $NTU = \frac{UA}{C_1} = \frac{[T_{1,o} - T_{1,i}]}{\Delta T_m}$ $R = \frac{C_1}{C_2} = \frac{T_{2,i} - T_{2,o}}{T_{1,o} - T_{1,i}}$
LMTD 法	ϕ - P 法
$q = UAF \Delta T_m$ $LMTD = \Delta T_m = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)}$ $\Delta T_1 = T_{hi} - T_{co}$ $\Delta T_2 = T_{ho} - T_{ci}$ $F = \phi(P_1, R_1)$ 流动的布置); $F = \frac{\Delta T_m}{\Delta T_{1m}}$; P_1 及 R 在 P -NTU 法中规定	$q = UA - \phi(T_{hi} - T_{ci})$ $\phi = \phi(P_1, R_1)$ 流动的布置) $\phi = \frac{\Delta T_m}{T_{hi} - T_{ci}}$ P_1 及 R_1 在 P -NTU 法中规定

表 4 在 P -NTU, LMTD, ψ - P 和 ϵ -NTU 法中各无量纲数群之间的关系

$$P_1 = \frac{C_{\min}}{C_1} \epsilon - \begin{cases} \epsilon, & \text{对于 } C_1 = C_{\min} \\ \epsilon C^*, & \text{对于 } C_1 = C_{\max} \end{cases}; R_1 = \frac{C_1}{C_2} = \begin{cases} C^*, & \text{对于 } C_1 = C_{\min} \\ 1/C^*, & \text{对于 } C_1 = C_{\max} \end{cases}$$

$$NTU_1 = NTU \frac{C_{\min}}{C_1} = \begin{cases} NTU, & \text{对 } C_1 = C_{\min} \\ NTU \cdot C^*, & \text{对于 } C_1 = C_{\max} \end{cases}$$

$$F = \frac{NTU_{\epsilon}}{NTU} = \frac{1}{NTU(1-C^*)} \ln \frac{1-C^*\epsilon}{1-\epsilon} \xrightarrow{C^* \rightarrow 1} \frac{\epsilon}{NTU(1-\epsilon)}$$

$$F = \frac{1}{NTU_1(1-R_1)} \ln \left[\frac{1-RP_1}{1-P_1} \right] \xrightarrow{R_1=1} \frac{P_1}{NTU_1(-P_1)}$$

$$\psi = \frac{\epsilon}{NTU} = \frac{P_1}{NTU_1} = \frac{F P_1 (1-R_1)}{\ln[1-R_1 P_1 / (1-P_1)]} \xrightarrow{R_1=1} F(1-P_1)$$

对数平均温差校正因子 F , 也称为换热器的结构形状因子, 是换热器中实际平均温差与对数平均温差 (LMTD) 之比。它表示在给定换热器中, 实际平均温差偏离逆流对数平均温差的程度。 F 的数值范围可以从 0→1, 对于设计良好的换热器, 其值约为 ≥ 0.8 。

ψ 因子是换热器中实际平均温差与入口流体温差之比。它的数值范围从 0→1。

对各种结构型式换热器的 ϵ -NTU、 p -NTU、LMTD 和 ψ - P 方法的结果, 在文献中是可以查到的^[22,23]。利用这些结果, 进行换热器的热工计算将十分方便。

2.1.3. 传热和压降的分析及设计步骤

在换热器设计中, 最常遇到的两个问题是操作型和设计型问题。

操作型问题是要求预测已制成的或已设计的换热器的性能。其目的或是核实制造厂的说明书, 或是在离开设计条件的情况下确定性能。下列各项需要详细说明: 换热器的结构型式; 流体的流动布置; 全部内件的尺寸; 有关材料制作的零件和两侧表面的几何形状, 包括它们的传热和压降的特性、流体的流量、入口温度和污垢系数。设计者的任务是预测各侧流体的出口温度、传热速率和压降。

设计型问题是对指定的性能, 在已知的约束条件和最大最小的目标函数范围之内, 设计一个新的换热器。在这个问题中, 流体的进出口温度、流量以及各侧流体的压降, 通常是指定的。设计者的任务是选择适当的结构型式、流体流动的布置和各侧的材料和表面, 并确定换热器的尺寸, 以满足传热和压降的要求。

计算机已广泛用于完成换热器的操作型和设计型问题的计算。许多不同精度和用途的专用程序是可利用的, 对于管壳式换热器的主要的计算机程序, 在文献^[24]中已有总结。对于板式、管翅式和板翅式换热器以及蓄热器的逐步解析过程, 可见文献^[3, 25, 26]。

由于管壳式换热器的应用最为广泛, 在此仅对管壳式换热器的传热和压降作些说明。在管壳式换热器的管侧, 流体在直管和 U 形管内流动。计算圆管的传热系数

的关联式可参见热量传递。在压降分析中, 对 U 形管除直管段阻力外, 还应包括 180° 转弯的压降。对于多程换热器还应考虑前、后端头盖中流体转向引起的压降。与此相应的, 壳侧的流体流动是非常复杂的。它与所用的折流板型式 (圆缺形、盘环式及折流杆等) 有关。折流板的型式还将决定设计方法和所采用的特定的传热和压降的关联式。圆缺形折流板是最广泛使用的型式, 并被广泛地进行了研究。盘环式折流板的设计关联式, 仅以有限的数据为基础。折流杆是一种专利的设计。还有其他类似的设计可以利用, 但是设计数据在数量和来源方面还是受到限制。

对于圆缺形折流板见图 21, 换热器的装配要求有制造的间隙和公差。这些间隙和公差提供了流体穿过折流板泄漏的途径, 因而减少了穿过管束流动的流体。

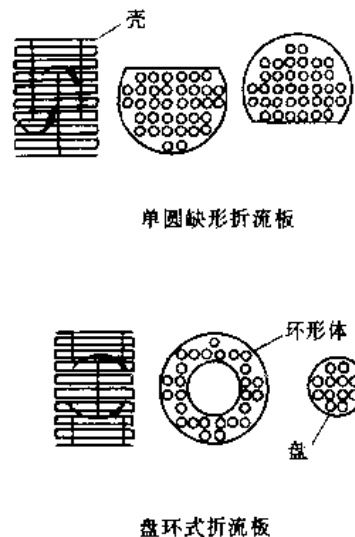


图 21 折流板型式

图 22 表示了圆缺形折流板换热器中, 这些泄漏和旁流的流路分布情况。各流路按降低热效率的顺序叙述如下:

B 流路横向穿越管子, 该流路被认为对于传热和压降是完全有效的。

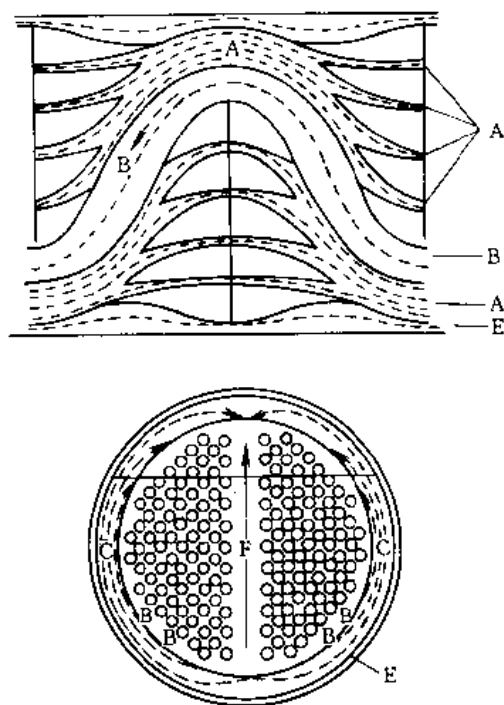


图22 壳侧流动的各种流路

A 流路是管子和折流板孔之间的泄漏流路。这个流路由折流板两侧的压差造成的。因为在环形间隙中传热系数是非常高的，这个流路被认为完全有效的。

C 流路是管束和壳体之间旁流流路。因为这个流路仅与靠近周围的那些管子接触，它对传热仅是部分有效的。

E 流路是壳体与折流板之间的泄漏流路，流经折流板边缘和壳体之间的间隙。因为这个流路不同任何管子（即传热表面积）相接触，它对传热的作用是最小的。

F 流路是管程隔板旁流流路，流过多程装置中管子布局的隔板所产生的通道。由于该流路在单位体积中接触的传热面积较小，它对传热的作用小于 A 流路，但稍大于 C 流路。

对一个设计良好的换热器，在广泛试验的基础上，Taborek^[27]报道了各流路所占的百分数如表5所示，从该表中出人意外的是对某些换热器层流时，B 流路仅占总流路的25%。因此根据常规 LMTD 法预测的性能，大体上是不精确的。所以没有必要精确计算各种结构换热器的 F 因子。

根据穿过各种泄漏和旁流途径压降的定义，Tinker^[28]根据压力平衡分析确定了各流路中流体的流量。Tinker 的基本方法经过修正和改进，已被用于专用的计算机程序中。

用于壳侧传热的所有计算方法是以理想管束为基础的。理想管束是指特殊设计的没有泄漏或旁流的矩形管

表5 壳侧各流路所占的百分数^[27], %

流路	湍流	层流
主横流 (B)	40~70	25~50
管束旁流 (C+F)	15~20	20~30
壳体折流板间泄漏 (E)	6~20	6~40
管子折流板间泄漏 (A)	9~20	4~10

束。流速是指管间最小截面处的速度，而管间最小面积是管子布局（三角形或正方形）的函数。对于圆形壳体，该流速是指在壳径上最小截面处的速度。

Bell Delaware 给出了预测壳侧传热系数的计算方法^[29]。该法是用5个旁路校正因子修正理想横流传热系数 h_{id} 。计算这些校正因子需要泄漏或旁流的面积。计算方法可参见文献 [27, 29, 30]，在一个设计良好的换热器中，5个校正因子的乘积约为0.4~0.6^[29]。

圆缺形折流板换热器壳侧压降的估算是比较复杂的，因为除了横流之外，还有旁流和泄漏。基本上首先对理想横流段和理想缺口段估算压力降，然后对泄漏和旁流采用校正因子。壳侧总压降由下式给出：

$$\Delta p_s = \Delta p_c + \Delta p_w + \Delta p_e \quad (22)$$

式中 Δp_s ——壳侧总压降，Pa；

Δp_c ——横流段压降，Pa；

$$\Delta p_c = \Delta p_{b,id} (N_b - 1) R_l R_b \quad (22-1)$$

Δp_w ——缺口段压降，Pa；

$$\Delta p_w = N_b \cdot \Delta p_{w,id} R_l \quad (22-2)$$

Δp_e ——端部（进出口）压降，Pa。

$$\Delta p_e = 2 \Delta p_{b,id} \left(\frac{1 + N_{cw}}{N_c} \right) R_b R_s \quad (22-3)$$

式中 N_b ——折流板数；

N_c ——一个横流区的管排数；

N_{cw} ——每个缺口处有效的管排数；

$\Delta p_{b,id}$, $\Delta p_{w,id}$ ——横流段和缺口段的理想压降；

R_l ——泄漏流路 (A 及 E) 的校正因子 (通常 $\approx 0.4 \sim 0.5$)；

R_b ——旁流流路 (C 及 F) 的校正因子 (一般为 $0.5 \sim 0.8$)；

R_s ——进出口段 (当折流板间距与中心段不同时) 的校正因子。

这些校正因子的特定数值和理想横流段及缺口段压降的计算可参见文献 [27, 29, 30]。

对于盘环式折流板 (见图21)，流体从四周流向环的中心孔，再从中心流向圆盘与壳体之间的环隙。在管子与

折流板之间和折流板与壳体之间,同样存在泄漏,但是没有像图22中C流路那样的旁流。所以这种折流板与圆缺形折流板比较,每单位压降具有更好的传热性能。有关这种折流板泄漏流路对传热和压降性能影响的研究,未见报道。关于这种型式的折流板,仅有有限的设计资料可以利用^[31~35]。

折流杆是由焊在挡环上的平行间隔的杆或棒组成的,如图23所示。一系列这样的折流杆依次旋转支承在管子的几个侧面。流体平行地流过管子。在管子和折流杆之间,没有泄漏面积,但在管束外侧和壳体之间存在旁流,这个旁流穿过挡环与壳体之间的间隙。这种折流杆结构刚性很好,流体沿管子轴向流动,基本上可消除因流动而引起的管子振动,同时还提高了湍流程度。有关折流杆换热器的一些设计数据可参见文献^[36]。

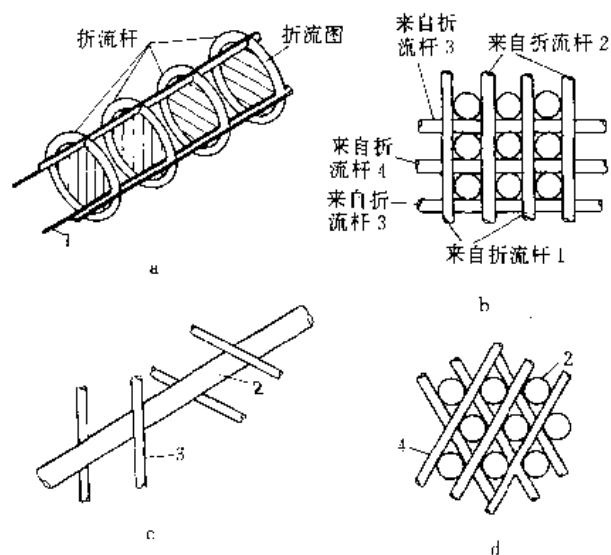


图 23 折流杆支承

- 四个折流杆(管子没有表示)由支承杆支承;
 - 沿圆周90°处被四个折流杆支承的管子;
 - 带折流杆管子的正方形布置;
 - 带折流杆管子的三角形布置
- 1—支承杆; 2—管子; 3—折流杆; 4—圆杆或棒

一旦所有必需的数据是已知的,并且泄漏和旁流的影响已作了适当的估算,管壳式换热器操作型问题的求解是简单的。设计型问题的求解是要反复地进行,设计所需步骤如下。

- 1) 根据所要求的任务,确定未知的温度和流体的流量。
- 2) 在经验的基础上估算总传热系数,参见表6,或者先估算膜系数,再计算总传热系数。
- 3) 计算传热表面积。

表 6 双流体换热器中总传热系数的范围^[30]

热流体	冷流体	总传热系数 W/(m ² ·K)
水 氨 水溶液 轻有机物 ^① 中间有机物 ^② 重有机物 ^③ 气体 水 轻有机物	冷凝器	
	水	1220~2440
	水	1220~2440
	水	1220~2440
	水	370~730
	水	240~610
	水	25~370 ^④
	水	10~240 ^⑤
	海水	490~980
	海水	200~490
蒸汽 蒸汽 蒸汽 蒸汽 蒸汽 蒸汽 蒸汽 蒸汽 蒸汽 蒸汽	加热器	
	水	980~3400
	氨	980~3400
	水溶液(粘度<2mPa·s)	980~3400
	水溶液(粘度>2mPa·s)	490~2940
	轻有机物	490~980
	中间有机物	240~490
	重有机物	30~300
	气体	25~240 ^⑤
	换热器	
水 水溶液 轻有机物 中间有机物 重有机物 重有机物 轻有机物	水	1220~2440
	水溶液	1220~2440
	轻有机物	190~370
	中间有机物	100~290
	重有机物	50~200
	轻有机物	150~300
	重有机物	50~200

- ① 流体粘度<0.5mPa·s。
- ② 粘度 0.5~1.0mPa·s。
- ③ 粘度>1.0mPa·s。
- ④ 压力降 0.139~0.21MPa(20~30lbf/in²)。
- ⑤ 受操作压力的影响。

4) 根据传热表面积、流量及工艺条件,选择适当型式的换热器。

5) 对多程管壳式换热器,决定校正因子 F 。

6) 选择管子的尺寸、管间距和布置方式。

7) 选择管侧流体、程数、壳体尺寸和折流板间距。

8) 进行额定计算,根据估算的结果修正设计,反复进行这样的计算,直到获得满意的设计为止。

关于操作型和设计型问题,更详细的求解步骤可参见文献^[27, 29, 30]。

2.2. 冷凝器的设计

设计冷凝器首先考虑的是选择适当的冷凝器的型式。这与蒸气是全部冷凝还是部分冷凝、是单组分还是多组分及是否含有不凝性气体有关。另外是否要求冷凝液

过冷或者蒸气、冷凝液在冷凝器内接触等,也会影响到冷凝器的型式。

2.2.1. 冷凝器的型式及其特性

如 1.2. 节所述,冷凝器可分为间接冷凝与直接冷凝两种形式,间接冷凝器中蒸气冷凝过程可在管侧或壳侧进行。表 7 为管壳式冷凝器的选型指南。

(1) 水平壳侧冷凝器 这种型式冷凝器其中装有折流板。折流板通常是垂直切割的,使蒸气从一端流向另一端。在折流板的底部边缘开槽口,以排放冷凝液。如果必须保持高的蒸气速度,例如当有不凝物存在时,可以改变折流板的间距。水平切割的折流板只在特殊条件下偶尔采用。

在蒸气入口处,安装冲击板是为了使进入管束的蒸气受到部分阻塞。在其边缘的周围应有足够的间隙,以减少压降和可能存在的管子振动是很重要的。

对于宽沸程混合物的部分冷凝,如果流型保持在喷雾区,可以采用垂直切割的折流板。垂直切割的折流板允许蒸气冷凝液混合物向上和向下流动,而且蒸气和冷凝液之间将得到很好的接触。但是,需要较高的压降和喷雾流流型。对于宽沸程混合物的全部冷凝,尤其是当最低沸点组分的露点温度接近冷却剂排放温度时,则不能采用水平壳侧冷凝器。

当冷凝系数很低时,如致冷剂的冷凝,在水平壳侧冷

凝器中,常常采用低翅片(1~2mm)管。但冷凝液的表面张力必须低于 $4 \times 10^{-4} \text{N/cm}$,否则冷凝液将充满翅片,结果降低了冷凝器的传热能力。

水平壳侧冷凝器的优点是可以保持较低的压降和将易结垢的流体放在管侧。管侧可以多程以提高传热系数,减轻结垢并获得较大的温升。折流板间距是可改变的,以保持蒸气速度。为了改善传热和减少尺寸,可采用翅片管和强化管。它的不足之处是如果需要合金或高压壳体时,壳体费用较高。不易实现冷凝液的过冷。蒸气和冷凝液趋向分离和分层,因此在冷凝宽沸程混合物时会出现问题。管子可能产生振动,并且难以提供适当的支承。

(2) 垂直壳侧冷凝器 在蒸发器和加热器中,垂直管外冷凝是经常遇到的。壳侧可以设置折流板,但常常用作支承板。如果设置折流板,可以采用与水平壳侧折流板冷凝器相同的方程式计算传热系数。对于不设置折流板或具有支承板的壳体,保守的方法是忽略蒸气速度的影响和排放冷凝液时支承板的影响。垂直壳侧冷凝器通常蒸气向下流动。向上流动是很少采用的,如果采用,不应设置任何折流板和支承板。

(3) 水平管侧冷凝器 水平管侧冷凝器可以制成单程、多程和 U 形管型式,并且管长和直径的范围很宽。当采用直管多程时,连续各程应是相互垂直向下。程间冷凝液的排出将引起流动的不良分布,还必须考虑它对冷凝的影响。

表 7 管壳式冷凝器的选型指南^[7]

型 式	用于冷凝液过冷	用于混合蒸气和 (或) 含有不凝气	压力范围 (对于 4kPa 和 10 ³ kPa 之间的压力, 各种型式均能满足)		如有结垢或聚合物的情况	用于腐蚀性的冷凝液或蒸气
			<4kPa	>10 ³ kPa		
管内						
垂直向上 (回流冷凝液)	不适用	限于小量的低沸点物	很不好	好	不适用	一般
垂直向下	好	很好	不好	很好	一般	好
水平的	很不好, 当具有分开的过冷段时可以使用	对环状流是好的, 对分层流是不好的	不好	很好	一般	好
管外						
垂直的	可以用, 但不推荐	好	一般	不好, 壳体费用高	很不好	不好, 要求合金壳体
水平的	不推荐, 因为冷却系统和有效面积的预测是不可靠的	对于宽冷凝混合物是不好的, 假如折流板间距可以改变, 对具有不凝气的冷凝是好的, 传热和传质预测是不可靠的	一般	不好, 壳体费用高	很不好	不好

蒸气在高速下进入管内,初始的冷凝液是环状膜。如果剪切速度很高,一些冷凝液可能脱离管壁形成雾沫夹带。在冷凝过程中,冷凝液与蒸气的比例增加,在管子底部形成厚的冷凝液层。当由蒸气剪切力形成的波高达管子顶部时,形成蒸气和冷凝液的块状流。在某种条件下,这些块状流可能暂时使流动停止或反向,引起流动不稳定或振动。最后,对于大量的冷凝液,管子可能完全被充满,振动可变得激烈并毁坏管束,所以应避免这种情况。因此,流型对传热和压降的影响是十分关键的。

水平管侧冷凝器通常用作空气冷却冷凝器。因为采用多程,流道可作得较长。通过减少每程管数维持管内流速。冷凝液可在程间排出,从而降低了压降。它可用于含不凝物的部分冷凝。在此情况下,由于冷凝液和蒸气接触不好,因而这种结构对宽沸程混合蒸气的全部冷凝是不适用的。当冷凝液只是部分地占据管子时,很少过冷。大多数冷凝器是单程,但是双程和 U 形管也很普遍,而多于双程是少见的。

(4) 垂直管侧冷凝器 在这种冷凝器中,蒸气可以向下流动,也可以向上流动。当垂直向下流动时,冷凝液始终与冷壁和蒸气接触,因此可促进宽沸程混合物中低沸点组分的冷凝。冷凝液冲洗所有的表面,在某些腐蚀条件下,这也是一个优点。蒸气流路被充分限定,不凝物的排放是可能的。过冷系数较高而且是可预测的。不足之处是将可能具有较大结垢倾向的冷却剂放在壳侧,并可能需要采取便于拆洗的填料函式浮头和分离式头盖设计(见图 4 C 和 P 型式),还需要经过上管板连续排放冷却剂和可能积聚在上部的气体。在低压下(<3.3kPa 或 25mmHg),管侧压降较高,为了具有适当的冷凝通道长度,需要使用直径较大的管子(38~50mm)。

对蒸气向上流动,冷凝液靠重力返回的典型垂直管内冷凝器,称为回流冷凝器。其特点是管子的下端伸出底部管板,并切成约 60°~75°,为冷凝器提供滴落点。回流冷凝器主要用于需要返回热的冷凝液和脱除少量低沸点组分,或者防止其冷凝的场合。

如文献[37]所指出的,在设计这种冷凝器时,不可能单独地规定馏分、传热要求的条件及冷却剂的温度,因为在这三个参数中只有两个可以任意选择,而且馏分还将受到通过速率的影响。Troster 在简化的理想条件的基础上,提出两步法设计回流冷凝器^[38]。

这种冷凝器的最大缺点是它的能力受到液泛的限制。当上升蒸气速度阻止冷凝液自由返回、管子间歇地充入冷凝液然后排出时,则发生液泛,在较高的蒸气速度下,全部冷凝液可能从冷凝器顶部被吹出。

由于在回流冷凝器中速度较低,所以它不适用于含有大量不凝气体的混合物的冷凝。

关于管内液泛速度已经进行了大量的研究,结果得到不同的方程式和图表。English 等^[39]对于切成斜角的

管子,给出的方程式如下:

$$G_f = \frac{80d_i^3 \rho_l^{0.46} \sigma_l^{0.09} \rho_g^{0.5}}{\mu_l^{0.14} (\cos\theta)^{0.32} \Delta^{0.07}} \quad (23)$$

式中 G_f ——液泛开始的质量流速, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

d_i ——管子内径, mm;

ρ_l ——液体的密度, kg/m^3 ;

ρ_g ——蒸气的密度, kg/m^3 ;

σ_l ——液体的表面张力, $10^{-3}\text{N}/\text{m}$ ($=\text{dyn}/\text{cm}$);

μ_l ——液体的动力粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$;

θ ——管端的斜角, ($^\circ$);

Δ ——管子底部冷凝液和蒸气的重量比。

表 7 中提供了选择管壳式冷凝器型式的指南,供参考。

空气冷却冷凝器 这种冷凝器是由窄的翅片管束组成,蒸气在管内冷凝,经常是单程排列的。因为在冷凝段的末端积累不凝气体,所以离开最后管排的一些过量蒸气,将不再回到最初的管排。减少回流和降低封闭在冷凝器中惰性气体的许多方法,在文献[40]中有评述。

空气冷却器是根据空气温度设计的,根据工厂(或最近的气象站)记录的每日温度,通常只有 2~5% 的年度时间超过设计的空气温度。对于多于 90% 的时间,冷凝器将具有过剩的能力,因此在理论传热面上很少增加安全系数,而只加污垢系数。空气迎面速度范围为 2~4m/s,这与管排数和风机设计有关。风机选用可处理压降约为 200~300Pa 的大量空气,而它的转速由产生的噪音所限制。不论强制通风式还是吸入通风式冷凝器,它的应用取决于场地的选择或者设计者对这些型式相对优缺点的判断。对于强制通风式,风机入口为冷空气,导致有较好的风机性能和传热系数。但是,所暴露管束的上部,易受太阳、风、雨的影响,冷凝器压力的控制可能比较困难。吸入通风式的高排放速度,避免了空气的再循环,并且较少受环境建筑物的影响。空气冷却器必须与工厂建筑物和设备的布局等结合在一起精心考虑,否则它的性能将要受到妨碍。更详细的讨论在文献[12]中给出。

2.2.2. 混合物的冷凝

单组分蒸气冷凝的计算比较简单,对其冷凝传热系数的计算可参见热量传递。混合蒸气冷凝的计算则比较复杂,对于二元混合物的冷凝已提出了设计方程,但对多元混合物的冷凝,由于按现时理论处理太麻烦,则采用近似的设计方法。

对含有不凝性气体的混合物,可以利用 Colburn-Hougen^[41]方程,求得沿冷凝器给定点的热负荷:

$$U'(T_i - T_c) = h_g'(T_v - T_i) + K_m i_g(P_v - P_i) \quad (24)$$

式中 U' ——从冷凝液界面到冷却剂的总传热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$;

$$h_s' = \frac{a}{(1-e^{-a})} h_s \quad (24-1)$$

$$a = \frac{N_v M_v C_p}{h_s} \quad (24-2)$$

$$h_s = j C_p \frac{G_v}{P_r^{2/3}} \quad (24-3)$$

$$K_m = j \left(\frac{G_v}{M_m} \right) Sc^{-2/3} \quad (24-4)$$

N_v ——冷凝的分子速率, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

M_v ——蒸气的分子量, kg/kmol ;

G_v ——蒸气的质量速率, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

M_m ——不凝性气体和蒸气的平均分子量, kg/kmol ;

h_s ——气体的传热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$;

i_{lg} ——气化潜热, J/kg ;

C_p ——液体在恒压下的比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

j ——Colburn 因子, $j = St Pr^{2/3}$, $St = \frac{h}{C_p v \rho}$;

Sc ——施密特数, $Sc = \frac{\mu}{D}$, μ 为分子动量扩散系数,

D 为分子扩散系数;

下标 i 为界面, c 为冷流体侧, v 为可凝蒸气。

利用 Colburn-Edison^[42] 方程确定冷凝途径和邻近下一点的状态:

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{(p_v - p_i)(P - p_v)}{(T_v - T_i)\Delta p_{lm}} \left(\frac{e^2 - 1}{a} \right) \left(\frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3} \quad (25)$$

式中 Δp_{lm} ——对数平均压差;

$$\Delta p_{lm} = \frac{(P - p_v) - (P - p_i)}{\ln[(P - p_v)/(P - p_i)]} \quad (25-1)$$

P ——总压力, Pa 。

对含有不凝性气体冷凝器的设计步骤如下:

① 在蒸气的入口处,可凝蒸气的分压、蒸气和冷却剂的温度是已知的。根据冷凝液、管壁、冷却剂的情况及污垢系数,利用类似于式(18)的方程式求得部分总传热系数 U' 。根据入口雷诺数,使用适宜的 $j-Re$ 曲线^[43],确定传热和传质系数。

② 假设 T_i 值,从蒸气压曲线求出相应的 p_i 值。

③ 解式(24),如果式(24)两边平衡,进行步骤④,否则假设另一个 T_i 值,重复步骤②和③。

④ 按步骤③的平衡状态,求解式(25)。

⑤ 假定一个步长,可以是蒸气温度的变化,也可以是分压的变化,然后使用式(25)确定另一个变量步长的大小。如果式(25)的值很小,则假定步长的变化为分压;如果数值较大,应假定步长的变化为蒸气温度。

⑥ 根据热量和质量平衡的计算,确定邻近下一个步

长的状态。重复步骤①~⑤,直至达到蒸气出口状态为止,在蒸气出口处计算的冷却剂温度,应等于所利用的入口温度。

⑦ 以 $1/(U'\Delta T)$ 对热负荷 q'' 作图,对曲线进行图解积分,确定所需要的传热表面积 A 。

对于可冷凝的二元混合物,Colburn-Drew 方程为^[44]:

$$U'(T_i - T_r) - h_s'(T_v - T_i) + F'\Delta i \ln \left(\frac{Z - Y_{Ai}}{Z - Y_{Av}} \right) \quad (26)$$

$$\text{式中} \quad F' = j \left(\frac{G_v}{M_m} \right) (Sc)^{-2/3} \quad (26-1)$$

Z ——在冷凝的摩尔总数 \tilde{N}_t 中 A_i 的摩尔分数,

$$Z = \frac{N_{Ai}}{\tilde{N}_t};$$

Δi ——冷凝热, J/mol ;

Y_A ——组分 A 的摩尔分数;

T ——温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

对于多组分(3个或更多)混合物,理论方程是不实用的,可以采用近似方法,如 Bell-Ghaly^[45] 提出的方法。

二元混合蒸气冷凝计算方法的例举,在文献[46]中给出,有关冷凝器设计和操作的进一步资料,可参见文献[47~51]。

虽然经常基于冷凝器末端温度来计算简单的平均温度(通常是对数平均温度),但是,它在理论上是错误的,因为整个冷凝器中冷凝膜系数是变化的。在某些情况下,该算法的误差虽然不大,但最好的方法还是连同局部温差一起计算局部总传热系数,并沿着冷凝途径积分这两者的乘积。

2.2.3. 降温和过冷

进入冷凝器的蒸气可能大量过热,并与局部状态有关,管壁可能是干的,也可能是有一层冷凝液层。如果壁是干的,它的温度一定高于蒸气饱和温度,则蒸气传热系数就是气体的传热系数,并根据过热值计算温差。因为管壁温度高于饱和温度,此时热负荷将高于冷凝值。唯一的例外是当冷却剂侧的传热进入膜状沸腾区域时,由于传热膜系数的急剧下降而导致热负荷的降低。如果壁温低于饱和温度,形成冷凝液层,它的界面温度处于饱和温度,因此温差应根据饱和温度计算。可是形成冷凝液量应根据释放的总热量来计算,而总热量是潜热加过热的热量。

由于温度梯度穿过冷凝液膜,与冷凝器管壁接触的所有冷凝液是过冷的。过冷的程度取决于温差和冷凝液膜是层流还是湍流。在冷凝液排放之前,常常需要进一步过冷。

对于蒸气向下流动的垂直管冷凝器,在冷凝段之下的冷凝液膜将是过冷的,对于层流区域,冷凝液的传热膜系数为:

$$h \left(\frac{\mu}{K^3 \rho^2 g} \right)^{1/3} = 0.78 \left(\frac{C_p \mu}{K_1} \right) \left(\frac{\mu^2}{\rho^2 g} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{L} \right)^{1/3} \left(\frac{4\Gamma}{\mu_1} \right)^{1/3} \quad (27)$$

在湍流区域内, $4\Gamma/\mu_1 > 2100$, 应使用下述方程:

$$h \left(\frac{\mu}{K^3 \rho^2 g} \right)^{1/3} = 5.7 \times 10^3 Re^{0.4} Pr^{0.34} \quad (28)$$

式中 Γ ——每单位周边冷凝液质量流量, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$;

μ ——粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

g ——重力加速度, m/s^2 。

下标 1 为液体。

在水平管内侧, 冷凝液以液层流动, 液层的厚度、面积和传热膜系数, 不能以适当的精度预测, 而且很少过冷, 故不推荐这种布置型式。

在水平管束的外侧, 经常借助在靠近冷凝液出口处建立一个屏障, 形成液池浸没部分管束, 试图实现过冷。尽管实现了一些过冷, 但由于它不能精确地预测, 控制温度也很困难。而且由管子不同的膨胀引起的热应力问题变得非常重要, 所以很少采用。如果用壳侧冷凝, 过冷是关键性的话, 则应使用分隔式冷凝器。

2.3. 再沸器的设计

2.3.1. 釜式和内部再沸器的设计

在釜式再沸器中, 管束仅浸没在不流动的池面下几厘米。当发生沸腾时, 蒸气在管束间产生, 降低了局部的密度。上升气泡使气液混合物穿过管束向上流动, 并使泡沫堆聚在管束上面。蒸气从泡沫中逸出, 液体分散到管束两侧, 穿过管束和壳体之间的环形空间, 从下半部进入管束。在管束内产生的两相流将影响传热速率。在管间距小的大型管束中, 蒸气的分数可能变得很高, 管束的上部为蒸气所覆盖 (即雾状流区), 从而降低了传热性能。因此, 在很大的管束中, 要适当扩大管间距或设置蒸气逸出的通道或两者同时采用。

因为管束是由管子装配而成的, 管束内传热的基本方法是采用考虑相邻管子影响、经修正的单管池式沸腾传热系数。早期实验指出, 单管与管束之间没有多少差别, 但是后来实验指出管束具有强化作用。管束的平均传热系数可按经验模型的方程计算, 参见热量传递。

表面状态对管束传热系数的影响不敏感, 翅片表面虽然呈现较好的传热性能, 但主要是由于增加了表面的结果。管束的最大热负荷亦称临界热负荷, 则低于单管的最大热负荷, 其计算也参见热量传递。

2.3.2. 水平壳侧热虹吸再沸器的设计

水平壳侧热虹吸再沸器在壳程布置方面类似于釜式再沸器, 所不同的是流体经过管束的循环受到管线配置的控制。在釜式再沸器中, 循环的流型和速率是未知的。在装置折流板的壳体中, 流型接近于垂直管内热虹吸式的流型, 由于蒸气质量变化的影响, 其中传热系数和压降必须沿管束逐段计算。

在循环回路中的压力平衡如图 24 所示, 流体穿过换热器可利用的压降 $p_1 - p_e$, 是由静压差 (H) 减去进出口管线的其他损失造成的。

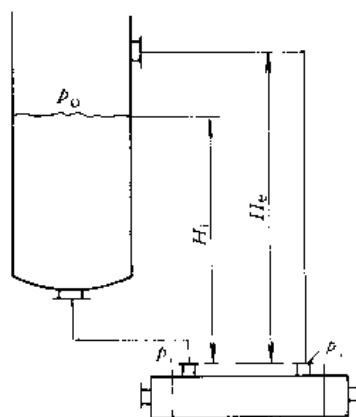


图 24 水平热虹吸再沸器的各种压力和静压头

$$p_1 = p_0 + \rho_l H_1 \frac{g}{g_c} - \Delta p_l - \Delta p_m \quad (29)$$

$$p_e = p_0 \rho_v H_e \frac{g}{g_c} - \Delta p_{lv} - \Delta p_{mv} \quad (30)$$

式中 Δp_l , Δp_m ——分别为进入换热器液体的摩擦压降和动量变化的压降;

Δp_{lv} , Δp_{mv} ——分别为离开换热器两相混合物的摩擦压降和动量变化的压降;

ρ_l , ρ_v ——分别为液相和两相流体的密度。

(1) 壳侧的传热与压降 有关两相壳侧沸腾的传热数据是很少的。在文献[52]中作了总结。基本的方法类似于管内两相液。对壳侧流体中存在的各种旁流和泄漏, 以及它们对单相和两相流的影响, 使分析更为复杂。单相泄漏的影响是已知的, 但对两相流的旁流和泄漏可能是不同的。壳侧传热系数可按下式计算:

$$\frac{h_{lv}}{h_{ln}} = \left(\frac{\Delta p_{lv}}{\Delta p_l} \right)^n \quad (31)$$

这里 n 的范围一般为 0.4~0.5, 可采用平均值 0.45。其

中传热系数 h_0 和压降 Δp_1 ，可根据前面 (2.1.3. 节) 给出的方法计算，那里对旁流和泄漏作了修正，故在本方法中对两相流的泄漏也作了一些修正。

(2) 设计方法和特殊考虑 水平壳侧热虹吸再沸器，可采用许多型式的管体，如 X、E、G 型等，它的选择是受加热介质、温度以及可利用的高度、地面面积等条件限制的影响。在此以简单的 E 型壳体作基本的讨论。

管径及长度主要根据加热介质的需要。管间距与管子之比通常取 1.25~1.33，为了便于清洗采用正方形排列或交错、成直线排列。采用缺口稍大的 (约 39%) 圆缺形折流板，选用适当的间距以避免振动。折流板可以水平切割也可垂直切割。水平切割促进更好的混合，但压降较大；而垂直切割可产生相的分离，在每个相区内，可能有不同的管壁温度。

为了达到较高的循环速度、较低的和较高的传热系数，应保持低的气化率。气液混合物出口管线的尺寸还必须使摩擦压降保持较低，在预期的工艺操作范围内，使混合物保持块状流型排出。壳侧流体的流型和流型图，如图 25 及图 26 所示^[53]。传热和压降的计算是在增量的基础上，先计算预热区，然后再选择气化的增量计算沸腾区。因为设计过程是从假定的安排开始的，所以要反复修

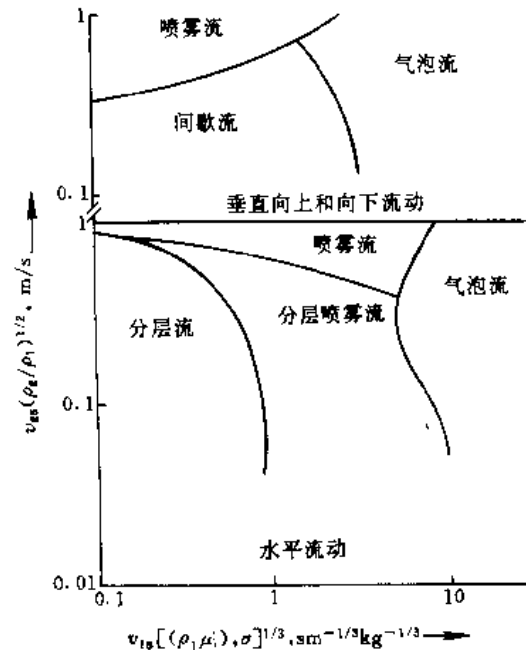


图 26 壳侧流型图^[53]

正，使用计算机取代手算是必要的。在计算中设计者应随时意识到这些方法和流型图的限制因素。

2.3.3. 垂直热虹吸再沸器的设计

作用于进入管子液体的静压头，导致此处的液体过冷，因此存在一个预热区，当液体经管子上升时，使其达到沸点。沸腾区可能由几种型式组成：过冷沸腾，气泡流，块状流，腾涌流，环状和雾状流及雾沫流。各流区的传热和压降是不同的，因此各流区应分别计算。对两相流区进一步组分还需要计算液气比的变化。各流区以及对壁温和传热的影响如图 27 所示。

垂直热虹吸再沸器要求同时求解整个循环系统中的流动和传热速率。如图 27 所示，循环的驱动力是塔底或贮槽中液体的静压头，它必定等于各项损失之和。即：

$$\Delta P_T = \Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_3 \quad (32)$$

式中总压降 ΔP_T 是在贮槽中可利用的压头。进口管线和联管箱的损失 Δp_1 ，对于液体流动是很容易计算的。由两相比率变化引起管内的压力损失 Δp_2 是很难计算的。它需要沿管子流型按增量分段计算，它是由静压、加速和摩擦损失组成的。出口头盖和管线损失 Δp_3 ，必须保持在小于 ΔP_T 的 30%，以防止操作不稳定，由于缺乏数据，这部分损失只能近似地估算。

同时考虑各流型的传热和压降的计算方法，将在下面讨论。

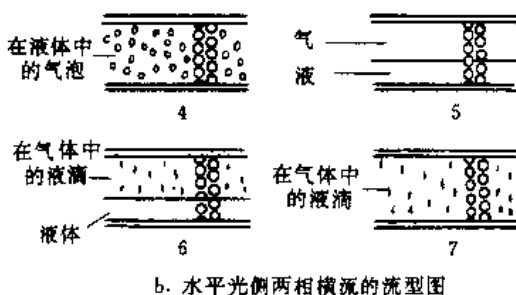
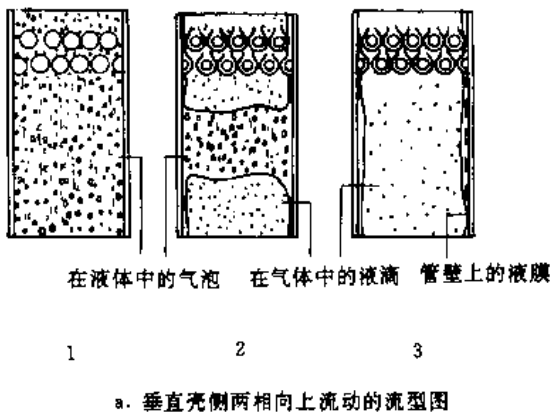


图 25 壳侧流体流型

1, 4—气泡流；2—块状流；3, 7—喷雾流；
5—分层流；6—分层喷雾流

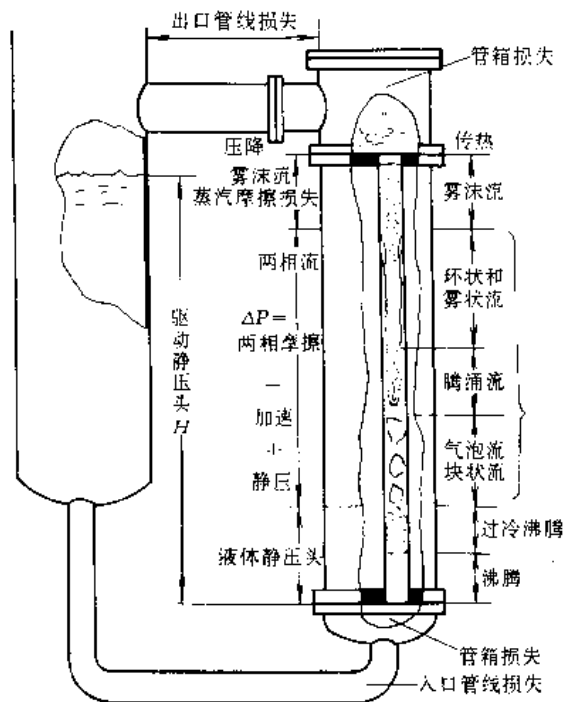


图 27 对流沸腾中的传热区域

(1) 流型和传热 在非沸腾区, 由于静压头的作用, 进入管子液体的压力高于离开管子的饱和压力, 因此需要给液体以显热使其达到该处的沸点, 再加上过热度使气泡核心活化, 该流区的传热系数计算如下:

对于层流, 当 $L/d_i > 50$, $Re > 2300$, 层流方程的经验修正式^[54]为:

$$Nu_l = 0.17 Re_l^{0.38} Pr_l^{0.43} \left(\frac{Pr_l}{Pr_w} \right)^{0.25} Gr_l^{0.1} \quad (33)$$

式中 $Gr_l = \frac{d_i^3 \rho_l^2 g \beta (T_w - T_l)}{\mu_l^2}$

这里层流中自然对流的影响, 是用 Grashof 数的 $Gr_l^{0.1}$ 项考虑的。 β 是热膨胀系数, $^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。下标 l 是指液体, w 指壁温。

对于过渡流和湍流, 当 $Re > 2300$, 可采用下面的 Gnielinski 关联式:

$$Nu = \frac{(f/2) (Re - 1000) Pr}{1 + 12.7 (f/2)^{1/2} (Pr^{2/3} - 1)} \quad (34)$$

式中 f ——摩擦因子, $f = A + B/Re^{1/m}$ 。

当 $2100 \leq Re \leq 4000$ 时, $A = 0.0054$, $B = 2.3 \times 10^{-8}$, $m = -2/3$;

当 $4000 \leq Re \leq 10^7$ 时, $A = 1.28 \times 10^3$, $B = 0.1143$,

$$m = 3.2154^{-55}。$$

预热区的压降为:

$$\Delta P = \left[\frac{4fG^2}{2g_c d_i \rho_l} + \rho_l \right] L_{ph} + 0.5 \frac{G^2}{2g_c \rho_l} \quad (35)$$

式中 L_{ph} ——预热区的长度, m;

G ——质量速度, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

式 (35) 中最后一项代表加速造成的影响。

在过冷沸腾区, 当局部管壁温度足够高, 在壁面核心上开始形成气泡, 而局部主体温度低于局部的沸点温度时, 则发生过冷沸腾。在核心处形成的气泡, 由于主体液体处于过冷状态而消失并引起传热增加。但是气泡很快消失, 对液体的加速或它的密度没有产生多少影响, 因此可使用液体的性质。

由气泡形成和消失引起的搅拌作用, 增加的热负荷 q_{nb}'' 应与由流体对流引起热负荷 q_l'' 合并, 等于总热负荷 q_a'' 。因此沸腾传热系数可表示成下式:

$$h_{cp} = h_{nb} \left(\frac{T_w - T_{sat}}{T_w - T_l} \right) + h_l \quad (36)$$

式中 h_l 与预热区单相液体的传热系数相同, 可用式 (33) 或 Gnielinski 关联式 (34) 计算。 h_{nb} 可用某些适宜的预测核状沸腾的方程计算。通常是选用单管池式核状沸腾的计算式。

该区的压降按预热区计算, 因为产生的气泡很快消失, 结果可忽略蒸气摩擦和加速的压降。

在沸腾区, 一旦主体温度达到局部饱和温度, 随着气泡的积聚和蒸气含量不断增加, 在该区域内可以发现两相流型的变化: 如从气泡流、块状流或环状流, 一直延伸到雾沫流开始的地方。蒸气含量的变化导致局部传热速率的变化, 因此需要按蒸气含量或管长的增量逐步计算局部热负荷。

沸腾传热系数 h_{cp} , 还是对流和核状沸腾系数的函数, 参见热量传递。

饱和流动沸腾传热系数预测的精度不高, 因为它的数值不仅与物性和热负荷有关, 而且还与表面的特性、流型和流速以及两相的传质有关。表面的成核特性目前还不能详细说明, 此外, 它还因结垢和腐蚀而变化。

临界热负荷可用经验关联式确定。至今发表的关联式已有 200~400 个, 许多文献已进行了总结^[55,56], 其中广泛适用的关联式是由 Shah 提出的, 详细参见文献 [56]。

对雾状区, 由于在垂直管热虹吸再沸器中通常每次通过的液体的气化百分数很小, 所以雾状区是很少遇到的。

在雾状流中, 少量液体以液滴形式被夹带, 而管壁基本上是干的, 因此传热系数接近于气体流动的传热系数。

在这个流型中,显热传递给气体,气体再将一部分热量传递给液滴,直到液滴完全气化,在此之后仅发生显热的传递。主要的问题是决定蒸气的温度及温差。两种极端条件是:a.没有热量传递给液滴,于是蒸气温度很快升高;b.热量很快传递给液滴,直到它们消失,在气化期间蒸气处于饱和温度。在低压和低流速下接近第一种情况,在高压和高流速下接近第二种情况。实际情况多少有点在两者之间。假定一半或更多的热量传递给液滴,余下的热量提高蒸气的温度,可以得到一个中间的结果,然后计算LMTD和热负荷。

雾状流型可由式(37)确定,该式是以Fair流型图为基础的^[57]。

$$G_m = CX_n \quad (37)$$

此处 G_m 是雾状流开始前的最大质量速度, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; $C = 2.44 \times 10^3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; X_n 为Martinelli参数,由下式估算:

$$X_n = \left(\frac{1-X}{X} \right)^{0.9} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right)^{0.5} \left(\frac{\mu_l}{\mu_g} \right)^{0.1} \quad (37-1)$$

式中 X —— 蒸气的重量分数。

膜状沸腾容易引起壁面结垢,故在再沸器内应尽量避免。这种型式的沸腾但对于在高温差下不可避免的膜状沸腾传热系数,可以用Gliskstein和Whiteside关联式计算^[58]:

$$\frac{hd_i}{K_v} = 0.106 Re_v^{0.64} Pr_v^{0.4} \left(\frac{\rho_m}{\rho_v} \right)^{0.5} \quad (38)$$

式中 ρ_m —— 在流体没有滑移的基础上,主体的平均密度,可按下式计算:

$$\rho_m = \frac{\rho_l}{1 + X(\rho_l/\rho_v - 1)} \quad (38-1)$$

在管内膜状沸腾时,液体的核心被一层环状低粘度气体所包围。因此摩擦压降将很小。主要的损失是静压头和动量的损失。因为液体核心的速度,可能很容易增加2倍或更多,由于较高的循环速度,外部管线的损失也变得很重要。

(2) 近似设计方法 垂直热虹吸再沸器的初步和迅速的计算,可将管子分成非沸腾预热区和沸腾区。平均气含量可用于计算沸腾区。管子入口速度假定为0.3~1 m/s,以计算传热和压降。可能需要多次试差求解,使压差等于可利用的压头。

更好的计算方法是将管子分成数段,用上述方法逐段计算传热和压降。由于计算复杂和量大,应编成程序,由计算机完成,虽然计算机给出比近似方法更好的结果,但沸腾传热系数的预测性较差,实际的误差大于30%仍

是可能的。

(3) 不稳定性及其纠正 热虹吸式再沸器操作的不稳定性是经常遇到的,它是由于沸腾速率与循环速率之间的不协调产生的,其特征是涌流或振荡。对此已作过一些理论分析^[59,60],它通常是在开始沸腾和循环的一定条件下产生的。通过在循环管线到蒸发器之间增加阻力,如加一个阀或孔口,涌流很容易被抑制。所以适当增加入口管的阻力有利于提高操作的稳定性。另外涌流对于出口蒸气-混合物管线的压降是非常敏感的,应使出口管的压降小于可利用的总压头的30%。对于垂直热虹吸再沸器,出口管线的横截面积应等于管子的总面积,入口管线的横截面积通常取总管横截面积的20~50%,这样可保持操作稳定。

3. 传热的强化

在能源日趋紧张的时代,减少热量传递过程中的不可逆损失、提高能源的利用效率尤为重要。70年代以来有关强化传热的研究报告越来越多,根据Bergler 1983年的统计^[61],各国发表强化对流传热的文献已有3000余篇,其中有许多已在工业生产中得到应用。强化传热的技术,通常可分为被动的(即不需要外加能量)和主动的(即需要外加能量)两种方式,其中被动的方式研究较多。

3.1. 强化表面

(1) 表面处理 利用精加工(机械加工或轧制)、涂覆(喷涂、烧结)^[62]或者电化学等方法,使表面形成规则或不规则的多孔结构。由于多孔结构表面有助于形成气化核心,所以这类技术主要用于强化沸腾传热。图28示出三种已商品化的沸腾强化管的剖面及其与光管性能的比较^[63]。从图中可以看出对于高热流管,在60kW/m²热流下其沸腾温差仅需3℃,而光管则需25℃左右,可见其强化效果是非常显著的。

(2) 粗糙表面 表面的粗糙状态可以由砂粒型以至不连续的突起物,如针翅管、轧槽管(螺旋槽、沟槽)等。尽管它们的形状有很大的差异,但强化对流传热的机理,都是增强近壁处流体的湍流程度,以提高对流传热系数。其中用得最多的是轧槽管,图29为螺纹槽管的结构示意图。实验表明:当 e/D 在0.036~0.05范围内时, P/e 的最佳值约为15%左右,流体在同样压力损失下,其传热系数可增大1.25倍^[64]。

此外在板式换热器中,各种形状的板片也是这类强化技术的应用。

(3) 扩展表面 扩展表面在许多换热器中,是早已采用的方法,它由于扩大传热面积相对地减少对流换热热阻,从而达到强化传热的目的。80年代初在常规翅片的基础上又研究开发了许多增强型翅片,如波纹、百叶窗式及分支型翅片等,见图10,以强化翅片与气流间的

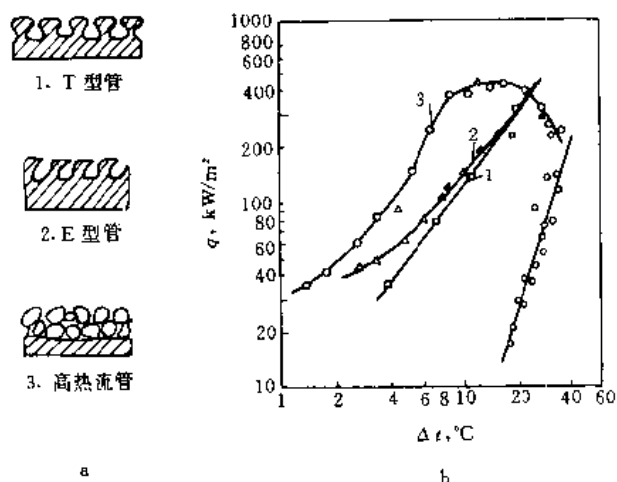


图 28 三种典型强化管剖面结构及其与光管的性能比较

a. 剖面结构; b. 性能比较

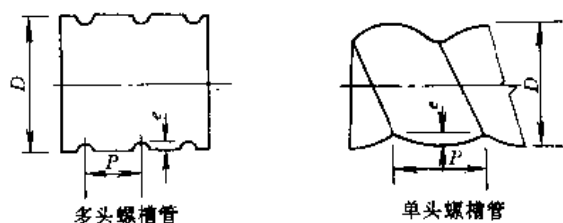


图 29 螺槽管的结构

对流换热, 提高翅片效率, 达到进一步强化传热的效果。

3.2. 移置式强化装置

一般说来, 在层流状态下的传热系数是很低的, 为了提高传热系数, 人们设计了许多形式的管内插入物。这些插入物可以使流体产生径向流动, 加强流体的混合, 促进管内流体速度和温度分布均匀, 因而提高了传热系数。这些插入物可以是金属网、扭曲带、静态混合元件等, 所有这些均称为移置式强化装置。这类装置主要用于强化高粘度流体的传热。由于这类静止混合器结构简单, 工作可靠, 因而得到广泛应用。

3.3. 吸液沟槽表面

这类吸液沟槽表面主要用来强化冷凝传热。Geregorig^[65]指出在吸液沟槽或低翅表面上强化冷凝传热的基本原理是利用液体的表面张力, 将波峰处的冷凝液拉入波谷, 见图 30。因此在波峰处形成极薄的液膜, 蒸气在此冷凝将具有极大的传热系数。波谷成为排泄冷凝液的渠道。虽然波谷处的传热系数很低, 但总体强化传热的效果是明显的。例如在超温管-C (Thermoexcel-C) 型管

上, R-113、R-11 的冷凝传热系数可达光管的 8~12 倍, 见图 31^[66]。

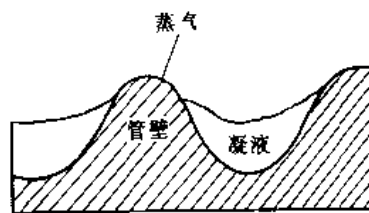


图 30 波浪形表面纵槽管截面示意图

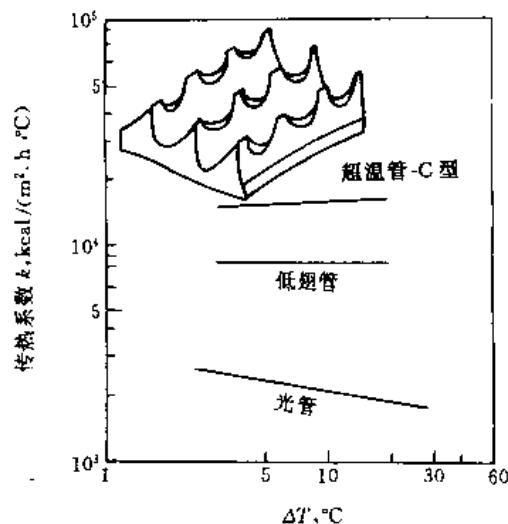


图 31 C 管的表面结构及其与光管的比较

1kcal = 4.1868kJ

3.4. 添加物强化传热

在液体中添加固体颗粒或气泡和在气体中添加液滴或固体颗粒, 都可以达到强化传热的目的。这种方法强化传热的机理比较复杂, 而且也不是单一的原因, 如固体颗粒进入层流边界层必然会产生扰动, 使层流边界层变薄, 从而提高了传热系数。颗粒和流体间的相对运动还可增强流体间的混合。在流体中添加液滴和固体颗粒还能发生相的转化、液滴汽化和固体颗粒的溶化, 从而提高了流体的热容量, 不但强化了传热, 还能节省泵的功耗^[67]。在高温条件下, 当壁面温度超过 600°C 时, 微粒还可吸收壁面辐射, 对增强换热能力更为有利。在液体中加入固体颗粒除强化传热外, 还可产生除垢的效果^[68,69]。除上述强化单相流体传热外, 还有人在液体中加入少量添加剂进行强化沸腾传热的研究^[70]。

在主动式强化传热研究中, 除机械搅拌外, 其他都处于研究阶段, 其中有振动表面、振动液体、外加电场或磁场, 以及射流等方法。

4. 流动引起的振动

在换热器中流动引起的振动,有两种基本的型式,即管子振动和声响振动(仅对气体流动),它可能超过160dB。虽然具有这样问题的换热器还不到所安装换热器的1%,但纠正这些有缺陷换热器的费用却说明检验单纯按传热设计换热器的潜在振动问题是必要的。有关振动分析的方法是建立在理想管束和单相流动的基础上,因而是近似的。采用计算机程序计算壳体内部的流动分布,可能作出更好的论断,但是由于缺乏在装配期间和操作期间所形成的管子应力的知识,所以该论断也不一定是确切的。

当激发的强迫频率,在管子自然振动频率的 $\pm 20\%$ 以内和发生耦合时,将产生管子振动。其结果是:

(1) 由于大的振动振幅,相邻的管子或管子与壳壁发生碰撞,结果在管子的跨距中间产生磨损,最终可能使管子破裂。

(2) 侵蚀磨损,由于折流板孔和管子之间的间隙,管子可自由移动。如果管子比折流板软,则振动的管子可能被折流板切割,或者与此相反,折流板的孔间被切割。

(3) 由于侧面挠曲产生最大应力,使管子在管板处被切割。

(4) 对于长期承受管子的振动,由于管子或是管子-管板连接处的疲劳,而引起断裂,任何管材的缺陷可能扩展并导致管子断裂。管材的氧化、侵蚀和腐蚀也能加速疲劳断裂。

由气体流动和传热引起的强迫频率和壳侧气柱的自然频率相适合时,将产生声响振动。产生的声响共鸣是强烈的低频率,并引起严重的振动和壳体、连接管和构件的疲劳毁坏。如果驻波的频率与管子的自然频率恰好重合,可能毁坏管子。

4.1. 振动的分析

对于从传热方面设计的换热器,以下步骤可确定是否存在振动问题^[71]:

① 对于直光管或翅片管和U形管管束,计算管子自然频率^[72,73]。应当对端部区和折流板缺口区的管子,计算管子的自然频率及修正轴向载荷。

② 在管束的端部区和中间区,计算横流(间隙)的速度,在缺口区计算轴向速度。

③ 在管束的端部区和缺口区,确定涡流的流出频率和湍动冲击频率^[74,75],如果这些频率中的任何一个是在管子自然频率的20%以内,那么很可能发生共振,在这种情况下计算振动的振幅,为避免毁坏管子,振幅应限制在管子外径的2%之内。

④ 在管束的端部区和中间区,估算流体-弹性旋转的临界速度^[76~78]。使这些速度与上述②中计算的横流速

度相比较。如果横流速度高于估算的临界速度,由于流体的弹性旋转,将产生管子振动。当前认为管子振动的主要原因是流体-弹性旋转,而不是涡流流出或湍动冲击。

⑤ 计算壳侧的声响频率,如果在涡流的流出频率、湍动冲击频率或管子的自然频率的20%以内,很可能产生声响振动^[72,79,80]。声响振动也可能由传热过程本身产生^[81~83]。

如果上述的分析指出管子振动或声响振动是可能的或需纠正的,则壳侧设计必须按下节的讨论进行修正。

4.2. 防止振动的设计准则

振动问题最好是防止而不是修正。在换热器的传热和流体力学设计之后,应当校核流动引起的振动,一旦振动的来源和频率已经确认,那么要么使管子最低自然频率充分增加,使其超过最高的激发机制,要么排除振动机制的来源或使其最小。对于声响振动,可以安装不调谐的折流板。进一步的详述和讨论参见文献^[71, 72]。

4.2.1. 管子振动

增加管子自然频率,或减少、消除横流速度的分量,可使管子振动降低在限度之内。此外,在设计中还可采取以下措施。

① 在缺口内不设管子的设计,见图32,这里取消了缺口区中的管子,并采用足够的中间支撑板以防止管子振动。

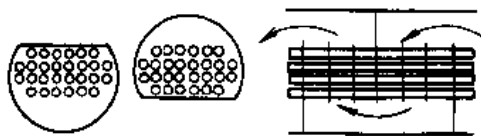


图32 缺口内没有管子的圆缺形折流板

② 采用杆或蜂窝型式的管子支撑,见图23,它使管子绷紧并防止管子移动,这时壳侧流体应与管子平行地流动。

采取降低折流板间距或者增加中间部分支撑板,可以增加管子自然频率。试验已经表明临界管排恰好是在折流板末端的管排,如图33所示采用部分支撑板(细条折流板)是有效的^[84]。如果管子布置允许的话,可用带子将管子束紧,或者去掉一些管子使管区固定。

横流速度是激发力的来源,可以通过增加折流板间距、增加管间距、采用多路的折流板或改造成X或T型壳体的方法使其降低。

4.2.2. 声响振动

声响振动可通过扰乱或破坏驻波,或者通过下述方

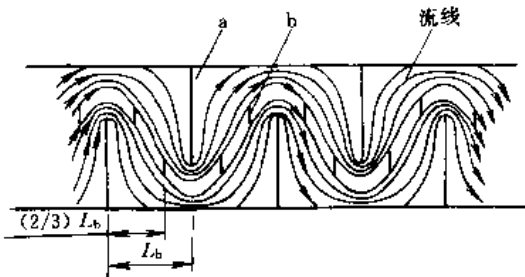


图 33 在缺口区保护管子的细条折流板
a. 圆缺折流板; b. 细条折流板

法改变涡流的流出特性,使其消除。

① 靠近压力波节增加消音折流板。为了使在壳侧的流动骚动减至最小,消音折流板不应横跨整个管区。

② 驻波的衰减,也可以通过采用多孔折流板以代替实心的消音折流板来完成。对于直线排列的管束,需要有多块消音折流板,而对于消除多路共鸣声响,只需要一块多孔折流板^[85]。

③ 在驻波的移位阻抗波节处,有选择地除掉少数管子,可消除涡流的流出,从而使声响频率和涡流的流出频率耦合,这样就避免了声响共鸣^[86]。

④ 在壳体外部安装声响阻尼器,例如调频 Helmholtz 空腔共鸣器,或者在换热器侧壁安装声响阻尼材料。

上述避免管子振动或声响振动的任何一种方法,都不是解决这个问题的理想方法。每一种方法,用于一种特定的换热器,都将有某些缺点。在文献[86, 87]中论述了 80 年代换热器中流动引起振动的发展情况。

5. 污垢

在换热器的表面上,由于固体沉积而产生污垢。它增加了热量流动的附加热阻,还可能增加流体流动的阻力。污垢的积聚可分成以下几类。

(1) 沉淀污垢 是溶解物质在表面上的沉积物,当表面浓度超过溶解度极限时,则有沉积物产生。如果该沉积层是坚硬的,粘着力强,被称为“结垢”。如果它是多孔的、糊状的,被称为“淤渣”。

(2) 颗粒污垢 是流体中细分散的固体颗粒,由重力或其他引力作用的结果沉降在表面上。如果由于重力的作用产生沉降,被称为沉积垢。

(3) 化学反应污垢 由于焦化、聚合等化学反应的结果,在传热表面上形成污垢,其中表面材料不参与化学反应。

(4) 腐蚀污垢 传热表面同流体反应,形成腐蚀产物。

(5) 生物污垢 各种生物体(微生物、大生物等)本身贴附在表面上并适当生长。

(6) 凝固污垢 由流体或流体的组分在过冷表面上凝固形成。

上述几种污垢经常以协同方式,同时频繁产生。

污垢造成的危害很大,因为它需要过多的换热器表面和为了清扫增加了投资费用;由于清扫,使用化学添加剂或故障检修,而增加了维护费用;由于停工或降低生产能力,导致生产损失;由于传热降低、压降增加和出现含尘气流的排放,增加了能量损失。污垢促进了腐蚀、堵塞和不能清洗的换热器失效。气相污垢,也可能是潜在的火灾因子。

在液流和高传热系数的系统中,污垢使传热显著降低,而压降的增加比较小。对于低传热系数的系统,例如气体,污垢显著地增加压降,而使传热稍微降低^[3]。

污垢生长速率是时间的复杂函数,可能是按线性的或渐近线的速度下降,取决于形成和固体排出的机制。后者是由于腐蚀或剥落造成的,在污垢生成之前,常常可能存在于一个诱导期。温度、流速、流体组成、表面材料和它的状态等均影响污垢生长的速率,此外还受各类污垢生长机制的影响。一些操作变量对液侧污垢生长机制的定性影响列在表 8 中,对气侧污垢列在表 9 中。在这些表中,在特定的成垢机制项中,当变量的数值增加,污垢增

表 8 操作变量对液侧污垢的影响

变 量	沉淀	凝固	颗粒	化学反应	腐蚀	生物
温度	↑↓	↓	↑↓—	↑↓	↑↓	↑↓—
速度	↑—	↑↓	↓	↓	↑↓—	↑↓
过饱和程度	↑	↑				
pH	↑		↑↓		↑↓	↑↓
杂质		↓				
浓度	↑	↑	↑			
表面粗糙度	↑	↑	↑—		↑—	↑
压力	—	—		↑	↑	↑↓
氧	—	—		↑	↑	↑↓

表 9 操作变量对气侧污垢的影响

变 量	凝 固	颗 粒	化学反应	腐 蚀
温度	↓	↓↑	↑	↑↓—
速度	↓	↓↑—	↑↓—	↑—
杂质	↓			
浓度	↑	↑		↑
燃料空气比		↑	↑	
表面粗糙度		↑—		↑—
氧	—	—	↑	
硫			↑	↑

加时箭头向上,污垢降低时则箭头向下,没有影响则以破折号表示。空白区表明这些变量没有影响。

从60年代到80年代^[98~102],在了解污垢的性质方面已有了一些进展,但是,除了冷却水外,用于换热器设计的定量资料是非常少的。许多污垢的研究,在设计应用之前,还必须被工厂操作进一步所证实。另外,这些预测方法需要比设计者通常可得到的更多的有关工艺过程和换

热器环境的资料。

目前实际是根据TEMA表,或者根据类似工艺流体的工厂经验选择污垢系数,选择污垢系数时应考虑经济因素,如超过的热交换面积的费用、清扫费用、因清扫损失的产量等等。

推荐的污垢系数列于表10、表11^[2],虽然它产生在20世纪40年代,但一直沿用至今,可供设计人员参考。

表10 TEMA推荐的水的污垢系数

水的种类	污垢系数, $\times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{K/W}$			
	加热介质温度 $\leq 115^\circ\text{C}$ 水温 $\leq 50^\circ\text{C}$		加热介质温度 $115 \sim 205^\circ\text{C}$ 水温 $> 50^\circ\text{C}$	
	速度 $\leq 0.9 \text{m/s}$	速度 $> 0.9 \text{m/s}$	速度 $\leq 0.9 \text{m/s}$	速度 $> 0.9 \text{m/s}$
海水	0.88	0.88	1.76	1.76
含盐的水	3.52	1.76	5.28	3.52
冷却水				
组成经过处理	1.75	1.76	3.52	3.52
未经处理	5.28	5.28	8.81	7.04
城市水或井水	1.75	1.76	3.52	3.52
河水				
最小	3.52	1.76	5.28	3.52
平均	5.28	3.52	7.04	5.28
浑浊的或泥泞的水	5.28	3.52	7.04	5.28
硬水 (257g/m^3)	5.28	5.28	8.81	8.81
引擎夹套水	1.75	1.76	1.76	1.76
蒸馏水或封闭循环冷却水	0.88	0.88	0.88	0.88
经处理的锅炉供水	1.75	0.88	1.76	1.76
锅炉向下喷水	3.52	3.52	3.52	3.52

表11 TEMA推荐的某些流体的污垢参数

流 体	污垢系数, $\times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{K/W}$	流 体	污垢系数, $\times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{K/W}$
工业液体		石脑油和轻馏出油	1.76
燃料油	8.81	煤油	1.76
变压器油	1.76	轻馏分油	3.52
引擎润滑油	1.76	重馏分油	5.28
淬火油	7.04	重燃料油	8.81
致冷剂液体	1.76	沥青和残渣油	1.76
液压液体	1.76	裂化和炼焦装置液体	
工业有机传热工质	1.76	轻粗制油	3.52
熔融传热盐	8.81	重循环油	5.28
化学工业流体		轻焦炉馏分油	5.28
甲乙胺和二乙胺溶液	3.52	重焦炉馏分油	7.04
二甘醇和三甘醇溶液	3.52	轻液体产物	3.52
苛性碱溶液	3.52	轻残余物和润滑油工艺流体	
植物油	5.28	液体产物	1.76
天然气-汽油工艺流体		吸收油	3.52
贫油	3.52	含痕量酸烃基液体	3.52
富油	1.76	再沸器液体	5.28
天然汽油和液化石油气	1.76	原料	3.52
精制和真空液体		溶剂	1.76
汽油	1.76	蜡浆	5.28

6. 设计规范及标准

至今尚无统一的关于换热器的国际规范和标准,在国际贸易中所涉及的大多数产品都是国家标准和企业标准。美国管壳式换热器制造者协会(TEMA)^[21]在ASME^①锅炉压力容器规范基础上制订的TEMA标准^[92]对管壳式换热器的设计、制造、验收、安装、操作、维护等提出了通用的技术要求。它概括地反映了美国管壳式换热器的设计、制造水平,在国际上也有一定的代表性,所以被大多数国家承认和采用。因为换热器是压力容器的一个分支,它的主要零部件如壳体、封头、管板、法兰、螺栓等也都是压力容器的零部件。所以除遵守专门的换热器规范外,还必须遵循压力容器的规范。如美国的ASME^[93]、英国的BS5500^[94]、德国的AD压力容器规范^[95]等。

中国过去没有一部权威性的压力容器或换热器的规范,所采用的一些技术条件和设计规定基本上是参照国外的有关文件制订的。1989年全国压力容器标准化委员会在多年实践的基础上,在国家技术监督局的指导下,编辑了GB 150—89《钢制压力容器》^[96]和GB 151—89《钢制管壳式换热器》^[97]两个文件,它是中国压力容器和换热器设计、制造以及安全监督的综合性国家标准,也是国内工程技术人员必须遵循的技术法规。

7. 传热介质

传热介质亦称载热体,是在换热操作中专门用以运载热量的工作介质。水不论处于什么状态,都是一种极好的传热介质。当水用于加热和冷却时,由于它的高传热速率和高汽化潜热,以及廉价、热稳定、无毒、不易燃等优点,是经常选用的传热介质。但它的应用有一定的局限性,在低于0℃或高于200℃时,需要考虑非水的传热介质。

理想的传热介质,应该是费用低廉、对一般结构材料无腐蚀性、不易燃、无毒和热稳定,此外其物理性质应是已知的,包括:蒸汽压、凝固点、闪点、着火点、自燃温度等。传热介质在使用温度下必须显示出充分的热稳定性、足够高的闪点和着火点、容许安全操作,并且具有较长的使用寿命。对于有机传热介质,液体降解应产生最少的易挥发物质,不应产生活性的或腐蚀性的物质,如果在高温下有空气存在,氧化稳定性是一个重要的因素。

高温传热介质可以在液相或汽相操作,在多数情况下,两种操作系统的费用没有很大的差别,主要根据工艺的特点来选择。对于蒸汽冷凝系统,蒸汽在饱和温度下传递释放的是冷凝潜热,所以控制温度均匀准确。对于液相系统,传递的是液体的显热,所以液体的温度必然发生变化,因此温度是不均匀的。

以液相操作时的主要优点是:

- ① 当加热和冷却必须交替进行时,操作系统比较简单,易于实现。
- ② 在管线中作为压力降的结果,没有温度损失。以汽相操作的主要优点是:
 - ① 蒸汽冷凝系统每公斤介质传递更多的热量。
 - ② 可以采用自然循环系统,去掉泵,节省动力。
 - ③ 有较高的传热速率,介质用量较少。

7.1. 高温传热介质

7.1.1. 矿物油类

当需要高于用适度压力的蒸汽所获得的温度时,最广泛使用的传热介质是高沸点的石油馏分。一般说来,它们是安全的,基本上无毒,比较廉价和无腐蚀性的液体。这些油类已被精制成具有标准的物理性质,它们是易燃的,在高于200℃并同空气或氧接触时易被氧化,形成有机酸和酸渣。酸渣不仅使粘度增加,而且沉积在传热表面上,从而降低了传热速率。许多传热油类可在无氧的密闭系统中操作。当它们暴露在高温中时发生热裂解,形成较易挥发的轻组分和不易挥发的重组分。较易挥发的产物降低了油的闪点,比较粘的产物则减低了传热速率,而不易挥发的产物还增加了传热表面的污垢。

大多数厂家提供的矿物油类可以耐热裂解和耐化学氧化,通常将其用于封闭系统,有些仅限定用于具有强制循环的液相系统,当根据所建议的指标应用时,可以提供较长的使用寿命和具有良好的传热性能。目前广泛使用的矿物油类如表12所示^[98]。

Mobiltherm Light是由Mobil Oil公司制造的,是含有高芳香族的精制油,可使大量降解的产物抑制在溶液中,这个特性延长了油的使用寿命。

Mobiltherm 605也是由Mobil Oil公司制造的,是链烷烃(石蜡)油。其特性是在低温和高温时操作效率高,适宜用于合并加热和冷却的循环系统。

Coloria HT43是由Exxon公司制造的,是同氧化抑制剂化合的石蜡基油。

Thermia Oil C是Shell Oil公司制造的,是选择含有适当的抗氧化剂的矿物油馏分。

7.1.2. 合成液体

矿物油类是天然产物,虽然价格便宜,但在使用中受到天然产物化学特性的严格限制。这就导致合成传热液体的开发,以补天然产物的不足。它们可在更宽的温度范围内、更高效率下操作。

合成液体是安全的,无腐蚀性的,基本上无毒的,当

① American Society of Mechanical Engineers(美国机械工程师学会)的简称。

表 12 国外部分热传导液产品组成及物化性能^[98]

商品牌号	组 成	最高使用 温度,℃	倾点 ℃	闪点 ℃	自燃点,℃	蒸气压 (250℃) kPa	使用状态	类型	产 地
Mobiltherm Light	矿油	220	-34	121		72	液相	矿油型	美国莫比尔(Mobil) 公司
Mobiltherm 594	矿油	250	-50	128		40	液相	矿油型	
Mobiltherm 600	矿油	315	-25	176		11	液相	矿油型	
Mobiltherm 605	矿油	320	-12	214		12	液相	矿油型	
Shell Thermia Oil B	矿油	320	-18	232	375	0.2	液相	矿油型	美国壳牌(Shell)国 际石油公司
Shell Thermia Oil C	矿油	287	-15	227		2	液相	矿油型	
Caloria HT43	矿油	316	-6	204	354	2	液相	矿油型	美国埃克森(Exxon) 化学公司
Breox HTF14	聚乙二醇	260	-37	244	393	0	液相	合成型	英国化学公司
Syltherm 800	硅氧烷聚合物	400	-51	165	385	0	液相	合成型	美国道-柯宁(Dow- Coring)公司
Dowtherm A	26.5%联苯 73.5%联苯醚	400	12	124	540	90	气相或液相	合成型	美国道化学(Dow Chemical)公司
Dowtherm G	二芳基、三芳 基化合物	370	-28	157	>554	31	液相	合成型	
Dowtherm J	烷基化芳烃异构物	300	-73	63	430	430	气相或液相	合成型	
Dowtherm LF	甲基化联苯和 联苯醚混合物	315	-32	135	>548	69	液相	合成型	
Santotherm 或 Therminol VP-1	同 Dowtherm A								美国孟山都(Mon- santo)公司
Santotherm 或 Therminol 44	酯基混合物	220	-62	207	375	5	液相	合成型	
Santotherm 或 Therminol 55	合成烃	315	-29	180	357	15	液相	合成型	
Santotherm 或 Therminol 59	烷基化芳烃	315	-45	150	410	5.1(200℃)	液相	合成型	
Santotherm 或 Therminol 60	聚芳烃混合物	315	-68	154	446	27	液相	合成型	
Santotherm 或 Therminol 66	氢化联三苯	345	-28	178	390	11	液相	合成型	
Santotherm 或 Therminol 75	混合联三苯	400		191	>538	6	液相	合成型	
Gilotherm ADX10	烷基苯	250	-80	136	375	56	液相	合成型	法国罗纳-普朗克 (Rhône-Poulenc) 公司
Gilotherm A1.D	烷基苯	310	-30	180	390	9	液相	合成型	
Gilotherm D12	脂肪族烃	200	-70		265	135	液相	合成型	
Gilotherm DO	同 Dowtherm A								
Gilotherm TH	氢化三联苯	340	-25	190	400	6	液相	合成型	德国赫斯(Huls)化 学公司
Marlotherm S	二芳基甲苯	350	-35	190	>500	3	液相	合成型	
Marlotherm L	芳基甲苯	350	-70	120	>500	41	气相或液相	合成型	德国拜耳(Bayer)公 司
Diphyl	同 Dowtherm A								
Diphyl DT	二甲基联苯醚	330	-54	135	545	43	液相	合成型	

在所推荐的条件下操作时是热稳定的,一般说来,价格较矿物油类昂贵。它们同样会热裂解和化学氧化,但通常可以重新处理,以除去降解产物。表 12 中列举了几种常用的合成液体。

Dowtherm(导热姆)是Dow化学公司制造的一族传热液体,以满足不同的应用。例如,Dowtherm A 是 73.5%联苯醚和 26.5%联苯的共晶混合物,可以液相和汽相状态使用。在汽相状态使用中,操作温度为 260~400℃。它的凝固点为 12℃,必须注意防止冻结,推荐的最高使用温度为 400℃。Dowtherm G 是二芳基、三芳基化合物的混合物,在低温时具有良好的特性,它可用于液相状态下操作。Dowtherm LF 是联苯醚和甲基化联苯的混合物,用于液相状态操作,其凝固点和粘度较低,可避免在温度低至 -30℃时冻结。Dowtherm J 是烷基化芳烃异构物的混合物,可用于温度低至 -73℃的液相状态操作和 185~300℃的汽相状态操作。

Therminol 是 Monsanto 公司制造的一系列传热液

体,它们提供了宽广的操作温度范围。除 Therminol VP-1 外,所有的 Therminol 液体仅用于液相状态操作。Therminol VP-1 在化学上与 Dowtherm A 是完全相同的。Therminol 44 是改性的酯基混合物,属于低温范围的液体。Therminol 55 是合成的烃类混合物,属中间温度范围的液体。而 Therminol 75 是由混合联三苯构成的,属高温范围的液体。

Marlotherm 是 Huls 化学公司制造的,它有两种液体。Marlotherm S 是芳香族二苯基甲苯的混合物,用于液相状态操作,在温度低至 -12℃时很容易泵送。Marlotherm L 是芳香族苯基甲苯的混合物,它适宜于液相和汽相状态下操作。在温度低至 -50℃时它很容易泵送,在 290~350℃用于汽相状态操作,亦适于包括加热和冷却的工艺过程中。

还有表 12 中未列的 Tetralin,它是萘的衍生物,是杜邦公司对四氢化萘的商业名称。它可以重新处理以除去降解产物,其凝固点 -32.5℃,闪点 77℃,推荐的最

表 13 中国部分热传导液产品组成及物化性能

产品牌号	组 成	外观	密度 (20℃) kg/m ³	运动粘度 (50℃) mm ² /s	凝点 ℃ 不高于	闪点(开 口),℃ 不低于	水分 % 不大于	酸值,mg KOH/g 不大于	残碳 % 不大于	腐蚀试 验铜片 (100℃, 3h)	厂方推荐 最高使用 温度,℃	初馏点 ℃ 不低于	生产厂家
联苯混合物	26.5%联苯 73.5%联 苯醚		1062	4.34 (40℃)	12.3	115					400	255~258 (沸点)	苏州溶剂厂
氢化联三苯	三联苯部分 氢化产物	淡黄	1005	70~120 (20℃)	-32	160					343	330	苏州吴县 化工五厂
YD-300	芳香烃	深黄	1010	5~6	-10	130		0.02	0.02	合格	300	275	燕山石化公司 研究院
YD-325		黄	1010	6.6	-10	140		0.02	0.05	合格	310	304	
YD-340		浅黄	957	5.7	-20	110		0.02	0.05	合格	320	260	
YD-350G	二苯基甲苯		994	2.15	-71	120		0.03	0.008	合格	350	274	上海润滑油厂
YD-350L	苯基甲苯		1045	2.35	-31	190		0.02	0.007	合格	350	278	
SD-280	混合烃	黄	882 (15℃)	26~30	-3	185	无	0.05		合格	280	320 (2%)	
SD-300		淡黄	882 (15℃)	4.5~7.5	-5	145	无	0.05		合格	300	300 (2%)	
SD 320		柠檬黄	845 (15℃)	9.5~ 11.5	-5	165	无	0.05		合格	320	320 (2%)	江阴化工一厂
SD-330				20 (40℃)	-5	170	无	0.05		合格	330		
JD-300	长碳链 饱和烃	淡黄	840~870	16~22	-10	190	痕迹	0.05	0.01	合格	300	310 (2%)	
JD-310		淡黄	840~870	16~22	-12	200	痕迹	0.05	0.01	合格	310	320 (2%)	
JD 330		淡黄	850~880	20~26	-15	210	痕迹	0.05	0.01	合格	330	310 (2%)	
JD-350	二苯基甲苯	淡黄	1010~ 1150	15~22	-28	190	痕迹	0.05	0.01	合格	350	360 (2%)	

高主体液体温度为 310°C ，相应的蒸汽压为 673kPa (6.64atm)，具有芳香族的香味，它可以液相和汽相状态使用，其汽相温度范围为 $210\sim 310^{\circ}\text{C}$ 。

中国一些厂家生产的传热介质的牌号、组成及性能，列于表 13 中^[99]。

除了表中列出的合成液体外，其他一些合成液体，尽管它们的大部分不是专为传热介质而销售的，但可用作传热介质。其中包括二甘醇、三甘醇、丙二醇、丁基二甘醇乙醚、对异丙基甲苯及各种硅烷、硅油等。

7.1.3. 无机熔盐

无机熔盐亦可用作传热介质，其中值得提及的是由杜邦公司制造的 Hitec 传热盐^[101]。它是水溶性无机盐类：硝酸钾 (53%)、亚硝酸钠 (40%) 和硝酸钠 (7%) 的共晶混合物。它适宜用于温度在 $150\sim 540^{\circ}\text{C}$ 范围内的液相传热。新配制的 Hitec 的熔点为 142°C 。这种传热熔盐是非常稳定的，但是，亚硝酸盐经缓慢地吸热分解成硝酸盐、碱金属氧化物和氮。亚硝酸盐在氧存在的情况下，还缓慢地被氧化成硝酸盐。它还将吸收 CO_2 形成碳酸盐沉淀，也可吸收水蒸汽形成碱金属氧化物。当所有的亚硝酸盐转变成硝酸盐时，凝固点升高到 220°C ，而且只要形成 0.5% (摩尔) 碳酸钠，凝固点将升高至 260°C 。

尽管 Hitec 是不易燃的，但它是强氧化剂，能维持其他物质燃烧。所以可燃物必须不与熔融盐接触。Hitec 在 450°C 以上与碳钢相容。在更高的温度下，推荐用低合金钢和奥氏体不锈钢。将水加入 Hitec 中并不改变它的腐蚀性能。

7.1.4. 气 体

普通的气体可以用作传热介质，并能够跨越工业所需要的整个温度范围。这些气体显示出极好的热稳定性，但是存在着传热系数小、效率低、大的体积流量和高泵送费用等缺点。通过在适中的压力，例如 2MPa (20atm) 下操作，采用扩展 (有翅片的) 表面，这些不利条件的大部分是可以得到弥补的。常用的传热气体有空气、烟道气和工业制备的气体，例如氮气、二氧化碳、氢气、氦气、氙气。过热蒸汽也常被用作传热流体。

7.1.5. 液态金属

液态金属可在构造材料能承受的高温下用作传热介质^[102]。因为它具有很高的传热速率，适宜用于需要高热负荷和低温差的操作。液态金属提供宽广的操作温度范围，即在它们的熔点和沸点范围 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之间。它还具有较低的蒸汽压和很高的热稳定性。然而，液态金属存在几个不利条件：如在设备设计中必须考虑它的重量、它同用作构造材料的普通金属可能起反应。液态金属很难保存，而且为了安全还必须使用特殊的泵。碱金属同水激

烈反应，并在空气中燃烧。液态金属用于冷却核反应堆时，还可能变成放射性物质。

最常使用的液态金属是钾-钠低共熔混合物，钠、钾、铯、锂和其他钾钠合金等。此外，汞、铅和铅铋低共熔混合物也被使用，可是所有这些都是有毒性的，它们的应用受到限制。

7.2. 低温传热介质

低温过程需要适宜的低温液体作为传热介质。有几种类型的致冷系统，其中每种需要适宜的工作液体或致冷剂。

在吸收致冷循环中，只有氨-水和水-溴化锂系统已得到广泛的工业应用。水-溴化锂系统由于致冷剂在 0°C 变成水，不能用于低温致冷。其优点是安全和稳定，提供较多的汽化潜热，在空调中有广泛的应用。氨-水系统比较复杂，但可用于温度低至 -40°C 。必须注意避免氨的泄漏。

在机械压缩系统中，用作致冷剂的流体是氨、碳氢化合物、二氧化碳、二氧化硫和低温液体。每一种可能使用的最佳温度和压力，可由系统的经济情况确定。

盐水经常用作冷却剂，一般致冷盐水是氯化钙或氯化钠的水溶液，必须抑制这些盐水的腐蚀。

8. 换热网络综合

通常，一个大型化工过程包含反应器、分离系统、换热网络以及公用工程系统。换热网络可分解为两部分，一是内部网络，指工艺物流间的热交换部分；二是外部网络，指公用工程加热和冷却部分。从 70 年代以来，随着能源价格不断上涨，换热网络设计的优劣成为化工厂在经济上是否成功的一个关键。

化工生产过程中，一些工艺物流需要加热，而另一些工艺物流则需要冷却，人们希望合理地把这些物流匹配在一起，充分利用热物流去加热冷物流，提高过程的热回收效率，以便尽可能地减少公用工程加热和冷却负荷。其中存在着如何确定物流间匹配合热的结构以及相应的换热负荷分配的问题。

换热网络的综合就是确定出这样的换热网络^[102]，它具有最小的设备 (换热器、加热器和冷却器) 投资费和操作 (公用工程等) 费用，并满足把每一个过程物流由初始温度达到指定的目标温度。当然，还要求网络具有好的灵活性、操作性和可控性等。

8.1. 换热网络综合的进展

一般的化工过程含有数十股物流需要加热或冷却，为了合理地设计换热网络，就面临着解决大规模的排列组合问题。自 60 年代以来，在过程综合领域中，换热网络综合是人们最为关注、研究得最多的课题，提出了多种

综合方法,用于工程实际,收到显著效果。

Whistler^[103]最早研究了原油蒸馏装置中的换热网络综合问题。Hwa^[104]考虑了有多个热物流和冷物流的最佳换热结构问题,他把目标函数分段线性化,然后用可分离规划求解。Kesler 和 Parker^[105]将热物流和冷物流分成小的热元(例如,1160kW 即 1×10^6 kcal/h),然后考虑小换热体或小换热体组之间的热交换,由此,可采用线性规划法求解。Masso 和 Rudd^[106]用直观推断法产生换热网络。Lee^[107]等采用分枝界限法。Kobayashi 等^[108]介绍了将网络分为内层系统和外层系统,然后用线性规划法求解。Hohmann^[109]指出,当给定了冷、热工艺物流数据,即可确定出最小公用工程用量及所需的最少设备单元数,这对换热网络综合的理论工作是一个重大的贡献。Rathore 和 Powers^[110]提出树搜索法。Nishida^[111]等提出一简单实用的算法-调优方法。Umeda 等^[112]基于热力学原理,采用有效能图提出分组综合方法。Linnhoff 等^[113]提出夹点设计法,这在换热网络综合的理论和实践方面是突破性的进展。Challand 等^[114]提出双温差法(double temperature approach),使得设计工作更加灵活。Papoulias 和 Grossmann^[115]采用结构优化法把换热网络与整个化工过程同时综合。Linnhoff 和 Flower^[116,117]提出 TI (the temperature interval) 和 TC (thermodynamic combinatorial) 算法,构造的换热网络具有下面性质:没有物流分支,最小公用工程用量,最少换热设备数。Su 和 Mortard^[118]提出调优方法,通过断开热负荷回路来减少换热设备数,达到在最大可能热回收前提下减少系统的设备投资费。Floudas 和 Grossmann 采用数学规划方法自动生成最优的换热网络结构,同时考虑了网络的柔性问题^[119]。Viswanathan 和 Evans^[120]采用专家系统把几种方法结合起来求解换热网络综合问题。Ciric 和 Floudas^[121]提出采用混合非线性规划法同时求解公用工程负荷、物流间的匹配和最佳的网络结构。

用于换热网络综合的计算机软件已相继开发出来,如 Advent, Hextran, Interheat magnets, Reshex, 以及 Supertarget 等^[122],并逐步商品化。

近几年,研究者致力于综合出的换热网络更接近实用,考虑了诸多工程因素,如:物流间匹配换热具有不同的适宜传热温差,不同物流具有不同传热膜系数,不同换热器的材料费相差很大,物流间匹配换热有限制,系统存在多个夹点,具有门槛问题(threshold problem)等^[123]。作为换热网络综合基础的复杂换热网络模拟系统的计算效率已大大提高,采用序贯模块法或联立方程法,并且具有参数优化的功能^[124]。

8.2 换热网络综合的目标

换热网络综合是一个多目标优化问题,这些目标包括定量的(如费用)和非定量的(如操作性、安全性等),

而且相互间存在着一定的矛盾。下面具体讨论各个单独的目标以及这些目标之间的关系。

8.2.1 公用工程负荷

公用工程(utility)加热与冷却负荷构成了换热网络操作费用的主要部分。一换热网络,若所需用的公用工程负荷最小,则意味着其具有最大的热回收。但也并非公用工程负荷愈小愈好,因为这要增大传热面积,从而增加了设备费用作为代价。通常,以公用工程费用与设备投资费用总和最小为目标来确定换热网络的最小允许传热温差 ΔT_{\min} 。一旦 ΔT_{\min} 确定后,可采用 $T-H$ 法^[112]或问题表格算法^[113]等确定出最小公用工程负荷。对于物流间匹配换热有约束的情况,可采用数学规划法^[115]。对于具有门槛问题的换热网络,其只需要公用工程加热或只需要公用工程冷却。公用工程的品位也可以优选,以便降低费用。

8.2.2 传热面积

传热面积的大小基本上决定了换热器网络的设备投资费用。当所有换热器的总传热系数相等,并且为逆流换热,则热力学上最小面积可由下式确定

$$A_{\min} = \int_0^Q \frac{dQ}{K(T_h - T_c)} \quad (39)$$

式中 Q ——热负荷, kW;

K ——总传热系数, $W/(m^2 \cdot ^\circ C)$;

T_h ——热物流温度, $^\circ C$;

T_c ——冷物流温度, $^\circ C$ 。

在实际换热网络中,各换热器的总传热系数值会相差很大(1~2个数量级),采用上式计算热力学上最小面积有较大偏差,若考虑各换热器传热系数的差异,上式可修正为:

$$A_{\min} = \sum_j \frac{1}{\Delta T_{LMj}} \sum_k \frac{Q_k}{K_k} \quad (40)$$

式中 $j, j-1, j+1$ ——各线段间的焓(或热量)间隔,见图 34;

k ——在焓间隔 j 内的换热器序号;

Q_k ——换热器 k 的热负荷, kW;

K_k ——换热器 k 的传热系数, $W/(m^2 \cdot ^\circ C)$;

ΔT_{LMj} ——间隔 j 内的传热温差, $^\circ C$ 。

Saboo 等^[125]采用线性规划法求出换热器网络具有不同传热系数情况下的热力学最小传热面积,但此种情况往往产生出带有较多物流分支、混合以及小热负荷换热器的复杂网络。虽然传热面积最小,但由于换热器个数增多,反而会增大设备投资费用,所以,提出了下面的综合目标:即应当使网络具有最少的换热设备数。

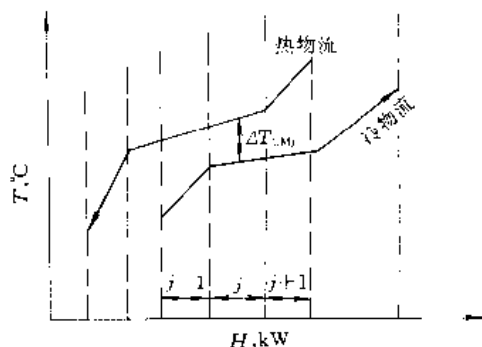


图 34 计算传热面积的焓间隔

8.2.3. 换热设备数

根据图论中“欧拉通用网络定理”^[126], 换热器网络所包含的换热设备(换热器、加热器和冷却器)个数 U 可用下式描述:

$$U = N + L - S \quad (41)$$

式中 N ——物流数, 包括公用工程物流, 不包括物流分支;

L ——独立的热负荷回路数;

S ——该系统内分离为独立的子系统数。

一般情况, 当系统中不能分离出独立的子系统时, 即 $S=1$ 。若使 U 达到最小, 必定使 $L=0$, 即需要把系统中所有存在的热负荷回路断开, 则得到下式:

$$U_{\min} = N - 1 \quad (42)$$

式中 U_{\min} ——网络中所达到的最少换热设备数。

识别与断开热负荷回路的方法, 可参阅文献[118]。

通常, 具有最少换热设备数的网络具有最小的设备投资费, 虽然网络所需的传热面积可能大于热力学上最小面积网络。这一结论可由下式证明。换热器的设备费表示为:

$$C = a \cdot A^b + c \quad (43)$$

式中 a, b, c ——常数, 与设备材料、市场状况有关;

A ——传热面积。

则下式成立:

$$[A_1^b + A_2^b + \dots + A_n^b] \geq [A_1 + A_2 + \dots + A_n]^b \quad (44)$$

$$0 \leq b \leq 1$$

在设计工业换热网络时, 出于选型、制造、安装等原因, 采用的换热器数会比 U_{\min} 多。换热网络具有最少的壳程也是一个设计目标^[127], 以便保证在非逆流换热器中具有较大的传热温差校正系数, 减小设备费。

8.2.4. 总的年费用

工业换热器网络的设计, 大都以总的年费用最小为目标。总的年费用包括操作费和设备投资费(以年计)。这是一个综合指标, 要兼顾上述的多个目标: 公用工程负荷最小, 换热面积最小, 换热设备数最少。需要考虑不同换热器具有不同的适宜传热温差, 换热器的材质及类型不同, 各换热器的传热系数相差很大, 以及设备的基础、泵、管路等具体工程因素。

影响总的年费用的一个主要参数是换热网络最小允许传热温差 ΔT_{\min} , 该值需要优选。Linnhoff 和 Ahmad^[128] 提出以年总费用为目标来优选 ΔT_{\min} 的方法(称之为 Supertargeting), 这样便于后续的换热器网络的严格优化设计。

8.2.5. 操作性

操作性包括柔性、可控性、可靠性和安全性。其中柔性是指换热网络在不同操作条件稳态下的热力学可行性。换热网络的弹性是指在稳态或动态下的可操作性。对于能量集成的工厂, 为了保证正常高效地运转, 换热网络的弹性是特别重要的。

Saboo 等^[129] 引入弹性指数作为换热网络柔性的测量标准, 用以找出现有网络的“瓶颈”(即哪些换热器的负荷或传热温差限制了网络的弹性指数)或新网络的设计。Floudas 和 Grossmann^[130] 提出采用混合整数线性规划和非线性规划模型同网络柔性分析相结合的方法, 能够处理流股流量、入口温度有变化的不确定性问题。Calandranis 和 Stephanopoul 采用人工智能中面向对象的概念研究网络的操作性 and 柔性^[131], 这是具有长远意义的工作。

8.3. 换热网络综合的方法

前面述及, 换热网络综合是一个多目标优化问题, 难以找到最优解, 只能找到接近最优的解答, 再根据具体应用场合及约束条件进行改进, 确定最适宜的方案。理想的综合方法, 应当花费尽可能少的人工和计算费用来得到优选的解答。

综合方法一般可分为: 直接优化法, 直观推断法, 调优法和分解法。

(1) 直接优化法 把综合问题转化为一优化问题, 然后采用数学规划法求解。对于冷、热物流较少的系统, 这一方法是可用的, 但当含有物流较多时, 由于问题的维数过高, 求解中会遇到困难, 尤其对于一些具体的工程因素, 尚难以考虑。

(2) 直观推断法 有经验的工程师可凭经验把一些明显不合理的组合方案排除出去, 以克服综合问题维数过高的困难。根据人们广泛的工程实践经验和对过程

深刻理解的基础上总结出的经验规则称作直观推断规则。采用这些规则可以比较简单地综合出一组合理的流程方案,然后从中优选。通常,这只作为初始方案。

(3) 调优法 这一方法首先采用其他方法,如直观推断法,构造一初始网络,然后采用调优策略逐步改善初始方案。调优法的基本思想是寻找一些子任务,这些子任务在修正后可以改善系统的性能。该方法尤其适用于现有网络系统的改进。

(4) 分解法 其实质是把整个系统分解成容易处理的若干子系统(或子任务),然后进行整体协调。这一方法需要解决了任务的分解与整体协调问题。对于复杂换热网络系统是比较适用的。

在换热网络最优设计中,为了取得更好的效果,大都采用上述几种方法于不同的设计阶段。换热网络的设计工作,一般包括如下步骤。

a. 选择过程物流以及所要采用的公用工程加热、冷却物流的等级;

b. 确定适宜的物流间匹配换热的最小允许传热温差(或每一物流的最小允许传热温差贡献值),以及公用工程加热与冷却负荷;

c. 综合出一组候选的换热网络;

d. 对上述网络进行调优,得出适宜的方案;

e. 对换热设备进行详细设计,得出工程网络;

f. 对工程网络作模拟计算,进行技术经济评价和系统操作性分析,如对结果不满意,返回 b,重复上述步骤,直至满意。

不同的综合方法,主要体现在 b、c 两步。

工程中常遇到现有换热器网络的改造问题,其主要出发点是通过改造以提高换热网络的热回收率。它与设计新的换热网络的区别在于增加了更多的现有装置及改造要求等条件对工程改造的约束,如,现有泵、设备的充分利用,尽量少动现有的管线、设备基础、控制系统,改造工期的限制,改造费用的返回期,以及系统的操作性等。改造工作基本上采用上面介绍的调优综合方法,可分为两个步骤,第一步,对现有换热系统的性能进行分析,从中找出限制提高热回收率的“瓶颈”问题,这需要采用计算机软件对该换热系统进行模拟计算以及“夹点分析”,从中得到详细的网络性能信息;第二步,对于上一步骤找出的“瓶颈”问题,采用针对性的改进措施以调优,如,消除跨越夹点的换热器、夹点上方的冷却器以及夹点下方的加热器,采用多等级的公用工程,调整有关流程的工艺参数(如温度、流量),物流合理匹配等。通常,上述两个步骤要交替进行多次,直至达到满意。

下面简要介绍四种比较基础的综合方法。

8.3.1 基于热含图的算法-调优方法^[11]

此法易采用手工计算。综合方法是利用热含图在热、

冷过程物流间达到最大热交换量情况下,建立一最小面积网络,该网络实际上也具有最小公用工程费用,在此基础上,用一组简单的调优规则改进所得到的最小面积网络,使得进一步减小网络的设备投资和公用工程总费用。

(1) 热含图 热含图是以物流的温度对其热容流率(质量流量乘以比热容)的标绘。每一物流在图中可用一块面积表示,该面积值即为所要设计的网络提供给该物流或从该物流取出的热量 Q 。

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \quad (45)$$

式中 C_p ——物流的热容流率, $\text{kW}/^\circ\text{C}$;

T_1, T_2 ——冷(热)物流的初(终)温和终(初)温, $^\circ\text{C}$ 。

显然,相匹配的两物流在图中具有相等的面积值。

图 35 中,表示块 A 为热物流,块 B 为冷物流,点 P 为加热蒸汽冷凝,点 Q 为液氨蒸发。

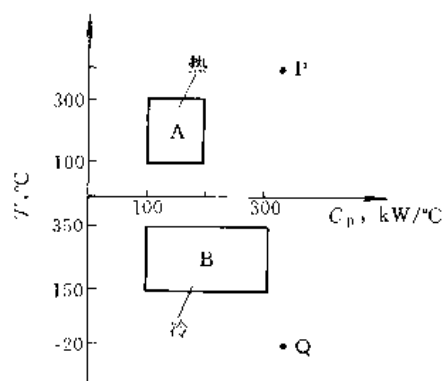


图 35 在热含图上表示过程物流和公用工程物流

对多个热物流,按其初始温度递减的顺序从左向右依次标绘在横轴上方;对多个冷物流,则按其终了温度递减的顺序从左向右依次标绘在横轴的下方。

在热含图上水平分割一个方块为两块,表示该物流通过两个串联的换热器进行全部的热交换;若垂直分割一个方块为两块,则表示该物流要分支通过两个并联的换热器进行全部的热交换。

当物流的比热容随温度变化较大时,则在热含图上的热块或冷块就不是方形的,而近似为梯形。

(2) 步骤综合换热器网络的步骤 画出表达该综合问题的热含图,将热块按其输入温度递减的顺序由左向右标绘在横轴上方;对冷块,则将其温度提高最小允许传热温差 ΔT_{\min} 后,按其物流输出温度递减的顺序由左向右也标绘在横轴上方,但冷物流的输入、输出温度仍为原来数值。这样可以很直观地在保证传热温差 ΔT_{\min} 的前提下

选择物流间的匹配换热^[132]。

其次,在热焓图上,根据各方块的温度和面积,确定最小公用工程的加热、冷却负荷,同时也就确定出热、冷物流间的最大热交换量。

第三,热物流按其输入温度,冷物流按其输出温度,由高到低依次匹配,得到最小面积网络。

第四,对第三步得到的最小面积网络进行调优,调优的规则有:合并较小负荷或重复匹配的换热器,减少物流的分支等,以减少换热设备数,从而减少设备投资费。

8.3.2 根据温-焓图综合换热网络^[112]

(1) 温-焓图 ($T-H$ 图, 或 $T-Q$ 图) 在 $T-H$ 图上可以充分地描述工艺物流及公用工程物流的热特性,简单明了,使用方便。横轴为焓 (H), 纵轴为温度 (T)。一物流标绘在 $T-H$ 图上为一线段, 见图 36。该线段可以平行于横轴移动而不改变物流数据。在图中,热物流线段标绘在冷物流线段的上方,则表示两者的匹配换热,两线段之间的垂直距离为传热温差。

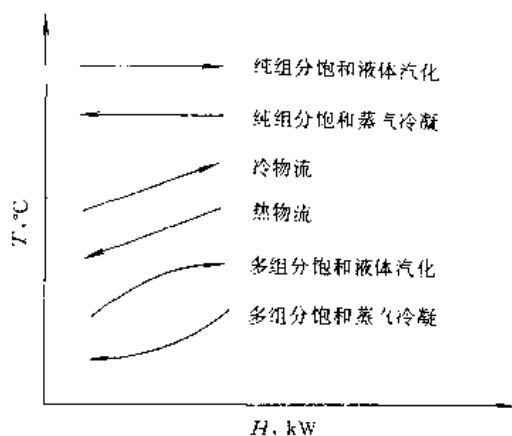


图 36 物流在 $T-H$ 图上的表示

(2) 组合曲线 多个过程物流可分别用热的组合曲线或冷的组合曲线在 $T-H$ 图上表达。构造组合曲线的过程是: 首先把热(或冷)过程物流标绘在 $T-H$ 图上; 然后分割成若干温度区间; 在每一温度区间内把物流的热负荷累加起来, 用一具有累加热负荷的虚拟物流代表该温度间隔内的所有物流; 各温度间隔的虚拟物流首尾连接起来就构成了组合曲线。图 37 表示典型的热、冷物流的组合曲线。

进行构造组合曲线相反的过程, 就可以由组合曲线分解出各物流的单个图线。

(3) 热力学最小面积网络的综合 借助 $T-H$ 图可以实现物流的合理匹配换热, 有效地利用温位, 合理地分配传热温差和热负荷, 使得换热网络原则上实现逆流操作, 即得到满足规定热负荷前提下热力学最小面积网络。

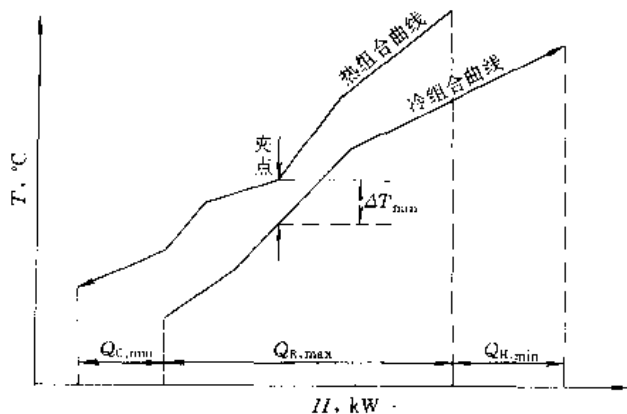


图 37 典型的组合曲线

最小面积网络的综合可按下面步骤进行:

第一步, 根据给定的条件, 如, 过程物流的质量流量, 输入、输出温度, 搜集有关的热力学和物理性质, 如, 比热容、焓、汽化热等。

第二步, 在 $T-H$ 图上标绘各物流, 构造热、冷物流的组合曲线。

第三步, 在 $T-H$ 图上水平移动组合曲线, 使热、冷物流的组合曲线间传热温差的最小值不小于指定的最小允许传热温差 ΔT_{\min} , 由此确定出过程物流间的最大热交换量 $Q_{R,\max}$ 、最小公用工程加热负荷 $Q_{H,\min}$ 以及最小公用工程冷却负荷 $Q_{C,\min}$, 如图 37 所示。

第四步, 在 $T-H$ 图上分隔焓(热负荷)区间, 按与作组合曲线相反的过程得出热、冷物流间的匹配关系, 即得到热力学最小面积网络结构。

(4) 热力学最小面积网络的改进 上述综合最小面积网络过程中, 并没有考虑各换热器传热系数 U 的大小以及单位传热面积价格 a 的区别。工业换热网络中, 考虑到物流的流量、温度、压力以及物性等因素, 需要选择不同型式、不同材质的换热器, 其 U 值、 a 值可相差 1~2 个数量级, 为此应对最小面积网络进行改进。Nishimura 等^[133]提出应使各换热器的传热系数除以传热面积单位费用的商的平方根乘以传热温差 ($\sqrt{U/a} \cdot \Delta T$) 之值相近, 这样的网络是比较合理的。对于出现多次物流分支、混合以及存在小热负荷换热器的情况, 可在 $T-H$ 图上把原来垂直分隔的焓区间给以适当的合并, 以减少换热设备数, 从而减少设备投资费, 改善操作性。

8.3.3 夹点设计法

Linnhoff^[118]和 Umeda^[112]等首先叙述了换热器网络中的温度夹点问题, 该夹点限制了网络可能达到的最大热回收量。充分掌握夹点特性, 能够有效地节省公用工程负荷和设备投资费, 而且方法简单、灵活。

(1) 夹点 采用“问题表格算法”^[113]可以确定出网络夹点的位置。夹点把网络分解为两个区域,热端——夹点上方,及冷端——夹点下方,热端包含比夹点温度高的工艺物流及其间的热交换,只要求公用工程加热物流输入热量,可称为热阱;冷端包含比夹点温度低的工艺物流及其间的热交换,只要求公用工程冷却物流取出热量,可称为热源。当通过夹点的热流量为零时,公用工程加热及冷却负荷都达到了最小值,或此时达到了最大程度的热回收。

(2) 夹点设计法 夹点设计法的核心是三条基本原则,即应避免有热流量通过夹点;夹点上方应避免引入公用工程冷却物流;夹点下方应避免引入公用工程加热物流。如违背上述三条基本原则,就会增大公用工程负荷及相应的设备投资。

Linnboff^[113]按上述三条基本原则提出夹点设计的可行性规则。夹点把综合问题分解为两个子问题——夹点上方和夹点下方,夹点是约束最多的地方,综合工作先由夹点开始,分别按着可行性规则进行物流间的匹配换热。离开夹点后,约束条件少了,允许更灵活地选择换热方案。

按夹点设计法,得到了一最大能量回收网络,但换热设备数较多,还需进一步调优处理,Su等^[118]提出断开网络中的热负荷回路,以及采用热负荷路径的能量松弛方法,能够有效地减少换热设备数,从而在基本上保持最大能量回收网络的基础上使换热设备数最少,达到网络的优化。

8.3.4 结构优化法

(1) 转运模型 Papoulias 和 Grossmann 采用结构优化法综合换热器网络,所提出的转运模型如图 38 所示。热量可看成产品,由热物流通过中间的温度间隔转运到冷物流,剩余的热量则流向较低温位的温度间隔。在温度间隔内,应当满足传热过程的热力学约束,即热、冷物流间传热温差不小于允许的最小传热温差 ΔT_{\min} 。这一模型能够处理物流有分支以及物流间匹配换热有约束的问题。模型中引入 0-1 二元变量,以表示热、冷物流间的匹配换热存在与否。

(2) 综合的步骤 采用转运模型,用结构优化法综合换热器网络的步骤如下。

第一步,把所有物流的整个温度区间分隔为一些温度间隔。

第二步,采用线性规划法求出最小公用工程加热、冷却负荷及费用。

第三步,改善网络的热集成性能,以改善网络中的夹点,进一步减少公用工程费用。这需要改变一些工艺物流的流量、温度、压力等参数。

第四步,用混合整数规划法确定最少的换热设备数

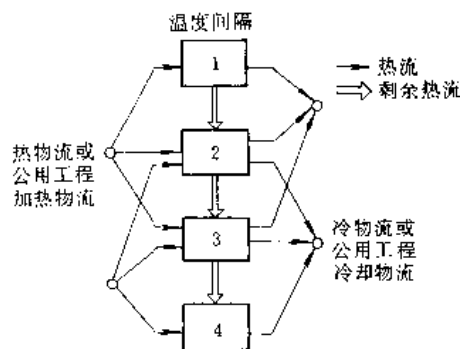


图 38 换热网络的转运模型

及网络中物流匹配换热的结构。

线性规划和混合整数规划算法都有标准程序可用。

8.4 今后的发展趋势

系统综合理论不断发展,计算数学的进一步完善,使得解决工业换热器网络综合的问题更加成熟。

8.4.1 夹点技术

夹点技术开始是针对换热网络综合的问题,从热力学角度,找出约束最多的部位——夹点,现今已逐步推广应用到分离序列、公用工程系统,乃至整个过程系统的综合,以及现有生产装置的节能降耗改造。对于夹点的意义,认识得更深刻与灵活了,如,夹点处也允许一定的热流量穿过。以夹点概念为基础的“总组合曲线”已成为用于过程设计的简单而有效的工具^[134]。离开夹点部位的处理更实际化了,已把一些具体工程因素予以考虑。

8.4.2 数学规划法

90年代以来,为了使得部分或整个设计过程采用计算机自动完成,数学规划法的应用有了很大发展^[135],尤其是把热力学上的夹点概念引入了计算模型。采用混合整数非线性规划法同时优化公用工程负荷与网络匹配结构,产生工业换热网络,引起人们更大的关注^[121]。

8.4.3 专家系统

换热网络综合是多目标优化问题,其中包含非定量的目标,如柔性、操作性、安全性等。另外,采用的直观推断规则具有模糊性,难以定量表达,采用专家系统就能有效地解决^[120]。

今后,综合运用夹点技术、数学规划法以及专家系统来解决工业换热器网络综合问题是一种趋势,夹点技术可明显地排除一些不合适的网络结构,降低综合问题的维数,缩小数学规划法的寻优区域;专家系统实施综合过

程的调度和咨询任务,并考虑了非定量的工程因素,使网络的优化更加实际和有效。

8.4.4. 换热网络模拟系统

作为换热网络综合的基础,换热网络模拟系统的进一步开发与完善是很重要的,尤其是对工业网络的详细设计与评价。采用联立方程法同时具有模拟与优化功能的精确计算软件的开发是一个值得研究的方向。

8.4.5. 换热网络与过程系统的能量集成

为了合理地利用能源,降低成本,设计人员已不仅仅着眼于换热网络的优化设计与操作,而越来越注重整个生产过程全面的节能,这会带来更显著的效果。在过程设计中,有必要把反应器、分离系统、公用工程系统与换热网络一同考虑,综合利用能量,这就提出了过程系统能量集成的问题^[135]。

对于反应器,转化率是一个优选的参数,同时,反应进料的预热和反应出料的热回收是重点考虑的问题之一。对于分离系统,例如蒸馏过程,是耗能大户,借助于“过程系统的总组合曲线”能够判断如何实现蒸馏过程与整个系统的能量集成,从而节省公用工程^[136]。蒸馏塔完全放置在过程系统的夹点上方或下方是合理的能量集成方式,如果跨越夹点放置,则是不合理的。采用多效蒸馏、中间再沸器、中间冷凝器以及热耦合蒸馏等都是蒸馏过程能量集成的有效方法,这就要求换热网络的设计必须同时考虑分离系统的能量集成。公用工程系统主要是向过程系统提供动力、热量等能量,热机完全放置在过程系统的夹点上方或下方,使得充分地回收热机的余热或回收过程系统的余热驱动热机,这是有效的能量集成;若热机穿越夹点放置,则是无效的能量集成。对于热泵,则穿越夹点的放置是合理的。

综上所述,整个过程系统中,换热网络与反应、分离、公用工程等子系统是交织在一起的,所以,处理换热网络综合问题时,必须同时考虑相关的子系统,作为综合问题的目标之一,或是作为约束条件。

参考文献

- [1] Kakac, S., Bergles, A. E., Mayinger, F. (eds), "Heat Exchangers; Thermal-Hydraulic Fundamentals and Design", pp. 9~46, Hemisphere Publishing Co., New York, 1981.
- [2] Tubular Exchanger Manufacturers Association (TEMA), "Standards of TEMA", 6th ed., New York, 1978.
- [3] Shah, R. K., Subbarao, E. C., Mashelkar, R. A. (eds), "Heat Transfer Equipment Design", pp. 227~254, Hemisphere Publishing Co., New York, 1988.
- [4] Marriott, J., "Heat Exchangers", *Chem. Eng. NY.*, **78** (8), 127~134 (1971).
- [5] Bond, M. P., "Plate Heat Exchangers for Effective Heat Transfer", *Chem. Eng. (London)*, **367**, 162~166 (April, 1981).
- [6] Jackson, B. W., Troupe, R. A., *Chem. Eng. Prog.*, (7), 62~65 (1964).
- [7] 兰州石油机械研究所主编,《换热器》,下册,18,19页,烃加工出版社,北京,1990年。
- [8] Kay, W. M., London, A. L., "Compact Heat Exchangers", 3rd ed., pp. 186~299, McGraw-Hill, New York, 1984.
- [9] Rohsenow, W. M., Hartnett, J. P., Ganic, E. N. (eds), "Handbook of Heat Transfer Applications", 2nd ed., chap. 4, part 3, McGraw-Hill, New York, 1985.
- [10] Joshi, H. M., Webb, R. L., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **30**, 69~84 (1987).
- [11] 岳德龙,沃联邦,《化学工程手册·第九册·蒸发和结晶》,85~96页,化学工业出版社,北京,1985年。
- [12] 同[3], pp. 179~189.
- [13] Kakac, S., Bergles, A. E., Fernandes, E. O. (eds), "Two-Phase Flow Heat Exchangers; Thermal-Hydraulic Fundamentals and Design", pp. 909~968, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, 1988.
- [14] 李湛平等,流体工程, (11), 47~56 (1987)。
- [15] Schlunder, E. U. (ed.), "Heat Exchanger Design Handbook", section 3, 6, Hemisphere Publishing Co., New York, 1983.
- [16] Eriksen, V. L., "Compact Heat Exchangers-History, Technological Development and Mechanical Design Problems", Bookno. G00183, HTD-vol. 10, pp. 181~185, ASME, New York, 1980.
- [17] Hinchley, P., *Chem. Eng.*, **80** (13), 120~134 (1979).
- [18] Ganapathy, V., "Applied Heat Transfer", pp. 149~278, Penn Well Publ. Co., Oklahoma, 1982.
- [19] 同[3], pp. 17~22.
- [20] 同[13], pp. 29~77.
- [21] Shah, R. K., in Kakac, S., Shah, R. K., Bergles, A. E. (eds), "Low Reynolds Number Flow Heat Exchangers", pp. 21~27, Hemisphere Publishing Co., New York, 1983.
- [22] 同[9], chap. 4, part 1.
- [23] 同[15], section 1, 5.
- [24] 同[3], pp. 167~177.
- [25] 同[3], pp. 225~266.
- [26] 同[3], pp. 267~296.
- [27] 同[15], section 3, 3.
- [28] Tinker, T., "Shell Side Heat Transfer Characteristics of Segmentally Baffled Shell and Tube Exchangers", ASME Paper No. 47-A-130, 1947.

- [29] 同[1], pp. 581~618.
- [30] 同[9], chap. 4, part 2.
- [31] Slipcevic, B., *Sulzer Tech. Rev.*, **58** (3), 114~120 (1976).
- [32] Slipcevic, B., *Sulzer Tech. Rev.*, **60** (1), 28~30 (1978).
- [33] Founti, M. A., Whitelaw, J. H., "Shell-Side Flow in a Model Disc and-Doughnut Heat Exchanger", AERE-R 10831, United Kingdom Atomic Energy Authority, Harwell, 1983.
- [34] Goyal, K. P., Gupta, B. K., *J. Heat Transfer*, **106**, 759~765 (1984).
- [35] Ratnasamy, F., *Hydrocarbon Process.*, **66** (4), 63~65 (1987).
- [36] Gentry, C. C. et al., *AIChE Symp. Ser.*, **80** (236), 104~109 (1984).
- [37] Kent, E. R., Pigford, R. L., *AIChE J.*, **2**, 363~371 (1956).
- [38] Toster, E., *Chem. Ing. Tech.*, **22**, 525~531 (1960).
- [39] English, K. G. et al., "AIChE Preprint", 9, 6th Natl. Heat Transfer Conf., Boston, 1963.
- [40] 同[3], pp. 535~546.
- [41] Colburn, A. P., Hougen, O. A., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1178~1182 (1934).
- [42] Colburn, A. P., Edison, A. G., *Int. Eng. Chem.*, (33), 457~458 (1941).
- [43] Colburn, A. P., *AIChE Trans.*, **29**, 174 (1933).
- [44] Colburn, A. P., Drew, T. B., *AIChE Trans.*, **33**, 197~215 (1937).
- [45] Bell, K. J., Ghaly, M. A., *AIChE Symp. Ser.*, **69** (131), 72~79 (1972).
- [46] Price, B. C., Bell, K. J., *AIChE Symp. Ser.*, **70** (138), 163~174 (1974).
- [47] 同[13], pp. 779~828.
- [48] 同[15], second 3, 4.
- [49] Rohsenow, W. M., in Rohsenow, W. M. et al. (eds), "Handbook of Heat Transfer Fundamentals", 2nd ed., chap. 11, part 1, McGraw-Hill, New York, 1985.
- [50] 同[13], pp. 221~291.
- [51] 同[3], pp. 451~473.
- [52] 同[13], pp. 707~746.
- [53] Taitel, Y., Dukler, A. E., *AIChE J.*, **22**, 47~55 (1976).
- [54] Collier, J. G., "Convective Boiling and Condensation", 2nd ed., pp. 144~170, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [55] 同[3], pp. 413~438.
- [56] Shah, M. M., *Heat Fluid Flow*, **8** (4), 326~335 (1987).
- [57] Fair, J. R., *Pet. Refiner*, **39** (2), 105~103 (1960).
- [58] Glickstein, M. R., Whitesides, R. H., "Forced Convection Nucleate and Film Boiling of Several Aliphatic Hydrocarbons", ASME paper 67-HT-7, 1967.
- [59] Broure, J., Bergles, A. E., Tong, L. S., *Nucl. Eng. Des.*, **25**, 165~192 (1973).
- [60] Blumenkrantz, A., Taborek, J., *AIChE Symp. Ser.*, **68** (118), 136~146 (1972).
- [61] Bergles, A. E., Nirmalan, V., Webb, R. L., "Bibliograph on Augmentation Convective Heat and Mass Transfer-2", Heat Transfer Lab. Rep. HTL-31, ISU-ERI AMES-84221, DE 84010848, Iowa State University, Ames, Iowa, 1983.
- [62] Chen, J. B., Cai, Z. Y., Lin, J. F., "Two-Phase Flow and Heat Transfer China-U. S. Progress", p. 309, Hemisphere Publishing Co., 1985.
- [63] 顾维藻等著,《强化传热》, 532~564页, 科学出版社, 北京, 1990年。
- [64] Withers, J. G., *Heat Transfer Eng.*, **2** (1), 48~58 (1980).
- [65] Gregorig, R., *Z. Angew. Math. Phys.*, **5**, 36~49 (1954).
- [66] Nakayama, W. et al., *Thermoxcel Hitachi Rev.*, **24**, 329~333 (1975).
- [67] Toshio Alhara, "Proceeding of 9th International Heat Transfer Conference", vol. 1, pp. 445~462, 1990.
- [68] St. Kollbach, J., Dahm, W., *Heat Transfer Engineering*, **8** (4), 26~32 (1987).
- [69] Rautenbach, R. et al., *Desalination*, **81**, 289 (1991).
- [70] Liu, T. Q., Li, S. B., Lin, J. F., *Chinese J. of Chem. Eng.*, **2** (1), 1~7 (1994).
- [71] Singh, K. P., Soler, A. I., "Mechanical Design of Heat Exchangers and Pressure Vessel Components", pp. 345~450, Arcturus Publishers, Cherry Hill, N. J., 1984.
- [72] Shah, R. K., "Flow Induced Vibration and Noise in Heat Exchangers", in "Proceedings of the Seventh National Heat and Mass Transfer Conference" Paper No. HMT-A-32-83, pp. 89~106, Kharagpur, India, 1983.
- [73] Bolleter, U., Blevins, R. D., *J. Sound Vibration*, **80**, 367~371 (1982).
- [74] Owen, P. R., *J. Mech. Eng. Sci.*, **7**, 431~439 (1965).
- [75] Chen, Y. N., Weber, M., "Flow-Induced Vibration in Heat Exchangers", in ASME, "Proceedings of a Symposium", pp. 57~77, New York, 1970.
- [76] Conners, H. J., Jr., "Flow-Induced Vibration in Heat Exchangers", in ASME, "Proceedings of a Symposium", pp. 42~56, New York, 1970.
- [77] Paidoussis, M. P., in Naudascher, E., Rockwell, D., (eds), "Practical Experience with Flow-Induced Vibrations", pp. 1~81, Springer, New York, 1980.
- [78] Soper, B. M. H., *J. Heat Transfer*, **105**, 744~750 (1983).

- [79] Cowell, T. A., Davenport, C. J., *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, **86**(2), 1223~1234 (1984).
- [80] Parker, R., *J. Sound Vibration*, **57**, 245~260 (1987).
- [81] Feldman, K. T., *J. Sound Vibration*, **7**, 83~89 (1968).
- [82] Liburdy, J. A., Wofford, J. L., "A Stability Criterion for the Occurance of Thermally Induced Oscillations in Steady Laminar Flow", ASME Paper 79-HT 74, 1974.
- [83] Friedlander, M. M., Smith, T. J. B., Powell, A., *J. Acoust. Soc. Am.*, **36**, 1737~1738 (1964).
- [84] Halle, H. et al., in Chen, S. S. et al. (eds), "Flow-Induced Vibration-1986", Book No. G00355, PVP-vol. 104, pp. 161~169, ASME, New York, 1986.
- [85] Byrne, K. P., *J. Heat Transfer*, **105**, 751~758 (1983).
- [86] Baylac, G., Gregoire, J. P., *J. Sound Vibration*, **42**, 31~48 (1975).
- [87] Paidoussis, M. P. et al. (eds), "Symposium on Flow Induced Vibrations, vol. 3. Vibration in Heat Exchangers", Book No. G00269, ASME, New York, 1984.
- [88] Somerscales, E. F. C., Knudsen, J. G. (eds), "Fouling of Heat Transfer Equipment", Hemisphere/McGraw-Hill, Washington, D. C., 1981.
- [89] Bryers, R. W. (ed.), "Fouling and Slagging Resulting from Impurities in Combustion Gases", Engineering Foundation, New York, 1983.
- [90] Bryers, R. W. (ed.), "Fouling of Heat Exchanger Surfaces", Engineering Foundation, New York, 1983.
- [91] Garrett-Price, B. A. et al., "Fouling of Heat Exchangers", Noyes Data Corp., Park Ridge, N. J., 1985.
- [92] Marner, W. J., Suitor, J., in Kakac, S. et al., "Handbook of Single Phase Convective Heat Transfer", chap. 21, John Wiley, New York, 1987.
- [93] "ASME Boiler and Pressure Vessel Code", AN American National Standard ANSI/ASME BPV8-1, Section 3, Rules for Construction of Pressure Vessel, Division 1, 1977.
- [94] 英国标准, 化学工业部化学工业设计公司译, 《BS5500 非直接火压力容器》, 1981 年。
- [95] 薛大年译, 《西德 AD 压力容器规范》, 1979 年。
- [96] GB 150—89《钢制压力容器规范》, 全国压力容器标准化委员会, 1989 年。
- [97] GB 151—89《钢制管壳式换热器》, 全国压力容器标准化委员会, 1989 年。
- [98] Geiringer, Paul Ludwig (eds), "Handbook of Heat Transfer Midia Lg", New York, 1962.
- [99] GB 7631, XX-XX《热传导液》, 1992 年。
- [100] "HITEC Heat Transfer Salt", E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., 1976.
- [101] Lyon, R. N. (ed.), "Liquid Metals Handbook", Atomic Energy Commission and Department of the Navy, Washington, D. C., 1952.
- [102] Nishida, N., Stephanopoulos, G., Westerberg, A. W., *AIChE J.*, **27**, 321 (1981).
- [103] Whistler, A. M., *Pet. Ref.*, **27**(1), 57 (1948).
- [104] Hwa, C. S., *AIChE Int. Chem. Eng. Symp. Ser.*, **4**, 101 (1965).
- [105] Kesler, M. G., Parker, R. O., *Chem. Eng. Symp. Ser.*, **92**(61), 111 (1969).
- [106] Masso, A. H., Rudd, D. F., *AIChE J.*, **15**, 10 (1969).
- [107] Lee, K. F., Masso, A. H., Rudd, D. F., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **9**, 48 (1970).
- [108] Kobayashi, S., Umeda, T., Ichikawa, A., *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 3167 (1971).
- [109] Hohmann, E. C., "Optimum Networks for Heat Exchange", PhD thesis, University of Southern California, Los Angeles, Calif., 1971.
- [110] Rathore, R. N. S., Powers, G. J., *Ind. Eng. Chem. P. D. D.*, **14**, 175 (1975).
- [111] Nishida, N., Liu, Y. A., Lapidus, L., *AIChE J.*, **23**, 77 (1977).
- [112] Umeda, T., Itoh, J., Shirako, K., *Chem. Eng. Prog.*, **74**, 70 (1978).
- [113] Linnhoff, B., Hindmarsh, E., *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 745 (1983).
- [114] Challand, T. B., Colbert, R. W., Venkatesh, C. K., *Chem. Eng. Prog.*, **77**, 65 (1981).
- [115] Papoulias, S. A., Grossmann, I. E., *Computers Chem. Eng.*, **7**, 707 (1983).
- [116] Linnhoff, B., Flower, J. R., *AIChE J.*, **24**, 633 (1978).
- [117] Flower, J. R., Linnhoff, B., *AIChE J.*, **26**, 1 (1980).
- [118] Su, J. L., Motard, R. L., *Computers Chem. Eng.*, **8**, 67 (1984).
- [119] Floudas, C. A., Grossmann, I. E., *Computers Chem. Eng.*, **11**, 123 (1987).
- [120] Viswanathan, M., Evans, L. B., "Energy Engng. Sci. Symp.", Chicago, 1988.
- [121] Ciric, A. R., Floudas, C. A., *Computers Chem. Eng.*, **15**, 385 (1991).
- [122] Gundersen, T., Naess, L., *Computers Chem. Eng.*, **12**, 503 (1988).
- [123] Ahmad, S., Linnhoff, B., Smith, R., *Computers Chem. Eng.*, **14**, 751 (1990).
- [124] Shindo, A., Nagasawa, C., Maejima, T., "Proc. Chem. comp. 82", Antwerp, Belgium, 1982.
- [125] Saboo, A. K., Morari, M., Colberg, R. D., *Computers Chem. Eng.*, **10**, 591 (1986).
- [126] Boland, D., Linnhoff, B., *The Chem. Engr.*, **9**, (April, 1979).
- [127] Ahmad, S., "Ph. D. Thesis, University of Manchester", *Inst. of Sci. and Technol.*, (1985).
- [128] Linnhoff, B., Ahmad, S., "World Cong. III. Chem. Eng.", Tokyo, 1986.

- [129] Saboo, A. K. , Morari, M. , Woodcock, D. C. , *Chem. Eng. Sci.* , **40**, 1553 (1985).
- [130] Floudas, C. A. , Grossmann, I. E. , "AIChE Mtg", Houston, Texas, 1987.
- [131] Calandranis, J. , Stephanopoulos, G. , *J. Chem. E. Chem. Eng. Res. Des.* , **64**, 347 (1986).
- [132] 姚平经、郑轩荣,《换热器系统的模拟、优化与综合》, 128 页, 化学工业出版社, 北京, 1992 年.
- [133] Nishimura, H. et al. , *Chem. Eng. Japan* , **34**, 1099 (1970).
- [134] Smith, R. , Linnhoff, B. , *Chem. Eng. Res. Des.* , **66**, 195 (1988).
- [135] Jezowski, J. , *Computers Chem. Eng.* , **16**, 691 (1992).
- [136] Linnhoff, B. et al. , "User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy", p. 88, Inst. Chem. Engrs, U. K. , 1982.

resuxing tanxingti

热塑性弹性体 Thermoplastic Elastomers 见橡胶 2. 合成橡胶。

reliang chuandi

热量传递 Heat Transfer

李淞平 大连理工大学化学工程研究所

蔡振业 大连理工大学化学工程研究所

1. 概述	507	5.1. 膜状冷凝.....	515
1.1. 传热速率方程.....	508	5.1.1. 垂直表面.....	515
1.2. 无量纲数群和相似原理.....	508	5.1.2. 水平管外.....	515
2. 守恒方程	508	5.1.3. 水平管内.....	516
2.1. 连续方程.....	508	5.1.4. 垂直管内.....	516
2.2. 动量方程.....	509	5.1.5. 翅片管上.....	517
2.3. 能量方程.....	509	5.1.6. 含不凝气时蒸气的冷凝.....	517
2.4. 守恒方程的应用.....	509	5.1.7. 典型的冷凝膜系数.....	518
3. 热传导	510	5.2. 滴状冷凝.....	518
3.1. 傅立叶方程.....	510	5.3. 池式沸腾.....	519
3.2. 平壁的热传导.....	510	5.3.1. 核状沸腾膜系数.....	519
3.3. 管壁热阻.....	510	5.3.2. 典型的沸腾膜系数.....	519
3.4. 污垢沉积.....	510	5.4. 强制流动沸腾.....	520
4. 对流传热	511	5.4.1. 管内强制流动沸腾及临界热负荷.....	520
4.1. 强制对流传热.....	511	5.4.2. 壳侧强制流动沸腾及临界热负荷.....	521
4.1.1. 管内单相流体.....	511	6. 辐射	521
4.1.2. 管外单相流体.....	512	6.1. 辐射能的性质.....	521
4.1.3. 单相强制对流典型的膜系数.....	514	6.2. Stefan-Boltzmann 定律.....	522
4.2. 自然对流传热.....	514	6.3. 发射率和吸收率.....	522
4.2.1. 格拉晓夫数.....	514	6.4. 黑体间的辐射换热.....	522
4.2.2. 垂直平板.....	514	6.5. 灰体间的辐射换热.....	523
4.2.3. 水平管外.....	515	6.6. 气体辐射.....	524
5. 相变传热	515	参考文献	526

1. 概 述

热量是能量的一种形式,热能的传递是由温差而引起的,传热的方式有传导,对流和辐射。热传导是在物体内部或者物体与物体的接触中,由于分子振动、自由电子或分子扩散引起的热量传递。热对流是由于流体质点的相对位移,将热量从高温部分传递至低温部分。热辐射是物质以电磁波辐射的方式进行的热量传递。

在热交换过程中,上述三种方式往往是同时相伴出现的,只是在不同情况下,常以一种或两种方式为主。例如在低温时,由热辐射传递的热量很少,所以常以热传导和热对流两种方式为主。随着温度的升高,热辐射不断加剧,甚至成为传热的主要形式。

由于化工操作包括大量的加热和冷却,化工过程的效率和经济性是直接与如何有效地应用基本的传热原理有关,本条目准备以化工生产中采用最多的间接换热为

背景,讨论其中涉及的三种基本传热方式。

1.1 传热速率方程

化工生产中的传热过程,多为流体与流体间的间接传热,即热流体与冷流体用一固体间壁隔开,热量从热流体传给固体间壁的一侧壁面,再由一侧壁面通过间壁传向另一侧壁面,最后由另一侧壁面传给冷流体的过程(见图1)。

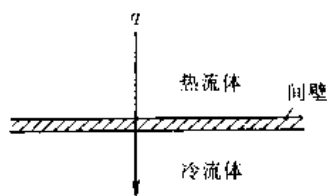


图1 间接传热示意图

图1)。在稳定状态下,其热流量由传热速率方程式(1)表示:

$$q = uA\Delta t \quad (1)$$

式中 q ——热流量, W;
 u ——总传热系数, W/(m²·K);
 A ——传热面积, m²;
 Δt ——两流体间的温差, K。

当两流体的条件沿途径变化时,上式需写成微分的形式:

$$dq = u\Delta t dA \quad (2)$$

式(1)和(2)可直接应用于包含传导、对流传热的系统,也可改写成用于包括辐射传热的系统。

热流量 q 亦称传热速率,是单位时间通过传热表面传递的热量。在大多数化工生产的传热过程中,流体可能释放(或接受)的热能包括:显热、潜热、反应热、混合热或其他形式的热能。

总传热系数 u 考虑了换热过程中的多重阻力,它可由上述方程直接用实验的方法测定,或者根据间壁两侧流体的传热膜系数和间壁的热阻按式(3)计算(对于平壁):

$$\frac{1}{u} = \frac{1}{h_1} + R_w + \frac{1}{h_2} \quad (3)$$

式中 h_1, h_2 ——分别为两侧流体的传热膜系数, W/(m²·K);

R_w ——壁的热阻, m²·K/W。

传热速率方程是换热器热工计算的基本公式,其中如何求取 u, h, R_w 等参数是很关键的。

1.2 无量纲数群和相似原理

传热膜系数表示流体与壁面间传递热量的能力,它

与流体的物性、流动的状态和壁面的几何形状等多种因素有关,通常用无量纲数群或无量纲准数来关联。这些无量纲数群是在传热计算中经常遇到的变量组合,它把几个参数合并成一个无量纲准数。在此方法中,不需要单独确认每个参数的作用,无量纲准数本身也不考虑它的组成参数单独的数值,而是表示了一个有意义的变量。通过无量纲准数可简化实验数据的关联,是最广泛用来关联实验或操作数据的一种方法;并很容易估计特定组合准数对传热的影响。无量纲准数亦称相似准数。这些数群能使从小规模设备获得的数据用于生产规模装置的设计^[1]。

事实上,无量纲准数及相似论构成了按比例放大方法的基础。相似论可用式(4)表示:

$$N_1 = f(N_2, N_3, \dots) \quad (4)$$

式中无量纲准数 N_1 是其他无量纲准数 N_2, N_3 等的函数。在特定情况下,该式可用量纲分析导出,即用最少的独立变量数来表达物理系统的特征(见量纲分析)。

从一个小规模装置按比例放大到一个大规模装置时,往往不可能得到所希望的相似。在这种情况下,必须将小规模装置所获得的结果外推到条件不相似的大装置上。为了进行外推,可利用相似放大原理,其表达式(5):

$$N_1 = CN_2^a \cdot N_3^b \dots \quad (5)$$

式中无量纲准数 N_1 与无量纲准数 N_2 的 a 次方及无量纲准数 N_3 的 b 次方等等成正比, C 是与系统几何形状有关的常数,因而称为形状因子,这些指数和常数必须由实验来确定(参见量纲分析)。

2. 守恒方程

除应用相似原理,并借助于实验求得说明某些特定问题的无量纲关联式的方法外,当人们试图用理论分析的方法,求解与流体中动量、热量和质量有关的问题时,首先应根据质量能量守恒的原则,对物理系统建立一组方程。这组方程包括:连续方程、动量方程和能量方程。这些方程有时称为变化方程,因为它们描写系统内速度、温度和浓度相对于时间和空间位置的变化。

当推导守恒方程时,需选择一个控制容积,为了方便起见,取微元容积或微元体在直角坐标系中为矩形体。为使问题简化,使微元体在空间中固定,使不可压缩的常物理量流体通过它的边界流动,对微元体进行恒算获得守恒方程组^[2]。当将与固定在空间的微元体有关的各种守恒方程,按随流体运动的微元体重新整理时,获得如下结果。

2.1 连续方程

$$\frac{D\rho}{Dt} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w) = 0 \quad (6)$$

式中 $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial \tau} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z}$

算符 $\frac{D}{Dt}$ 也可用矢量形式来表示:

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial \tau} + (V \cdot \nabla)$$

其中 V 为速度向量; $V = iu + jv + kw$;

∇ 为速度梯度向量; $\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z}$;

i, j 和 k 分别为 x, y 和 z 方向上的单位向量。

于是式 (6) 可写成:

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho (\nabla \cdot V) \quad (7)$$

这种形式的连续方程描述了流体中某一固定点处密度的变化率。 τ 为时间, 对于密度 ρ 不变的流体 (不可压缩流体), $\nabla \cdot V = 0$, 故有:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (8)$$

2.2. 动量方程

对于一个静止微元体积的动量方程, 对密度 ρ 和粘度 μ 为常数的牛顿型流体, 式中的体积力只有重力时, 可以写成以矢量形式表示的著名的纳维尔-斯托克斯 (Navier-Stokes Equation) 方程:

$$\rho \frac{DV}{Dt} = -\nabla P + \mu \nabla^2 V + \rho g \quad (9)$$

或写成:

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{Du}{Dt} &= -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + \rho g_x \\ \rho \frac{Dv}{Dt} &= -\frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + \rho g_y \\ \rho \frac{Dw}{Dt} &= -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + \rho g_z \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

式中 P 为流体的压力, g 为重力加速度, ∇^2 为拉普拉斯算符 (Laplacian Operator)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

上述方程为用速度梯度表示的运动方程, 是牛顿第二运动定律的一种表述形式。

2.3. 能量方程

当一种单一物质的流体流过一微元体时, 其能量方程为:

$$\rho \frac{DE}{Dt} = k \nabla^2 t - P \nabla \cdot V + \mu \Phi \quad (11)$$

式中 E 为内能, 对于不可压缩流体, $\nabla \cdot V = 0$, 则有:

$$\rho \frac{DE}{Dt} = k \nabla^2 t + \mu \Phi \quad (12)$$

或可写成:

$$\rho \frac{DE}{Dt} - k \left(\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) - \mu \Phi = 0 \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \Phi = 2 & \left[\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right] + \\ & - \frac{2}{3} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (14)$$

式中 k 为导热系数, t 为流体的温度, Φ 为能量耗散函数, 它表示由流体间摩擦变成热能的这部分能量。 Φ 中包含的是平方项之和, 故 $\Phi \geq 0$, 只有速度完全均匀, 没有内摩擦时才为零。 $\mu \Phi$ 项在一些书中有详细的讨论^[2], 它对流体温度的影响, 往往可以忽略 (但对高粘性流体除外)。

能量方程的求解可得出流体中的温度分布。从固体中的传热直到流体流动中的传热, 很多问题都可以采用这个方程求解。该式对自然对流及强制对流均适用。

2.4. 守恒方程的应用

上述连续、动量、能量方程组是描述粘性流体流动和传热现象的基本方程。其中存在四个自变量、三个空间坐标 (如 x, y, z) 和一个时间坐标 τ 。如果考虑的系统是单一的流体, 则有五个方程: 连续方程, 三个动量方程, 能量方程。相应的五个因变量为压力、速度的三个分量和温度。

一个问题的完整数学描述还需要规定边界条件和初始条件。边界条件是建立在物理描述或物理原理基础上的。例如, 对于粘性流体, 在壁面处平行于静止表面的速度分量等于零, 对于绝热壁面, 垂直于壁面处的温度梯度等于零等等。

具有四个变量的全部方程的一般解, 即使采用数值方法, 也是很难得到的。幸而, 令人注目的许多工程问题, 用守恒方程组的简化形式就可以描述了。而这些简化形式通常是容易求解的。通过消去守恒方程组中的多余项来获得对各种简化问题的控制方程, 例如, 在高雷诺数情况下, 流体沿壁面流动时, 对粘性的考虑可限于称为边界层的这个层内就足够了, 在这个层外, 可以认为是非粘性流, 从而可把守恒方程简化, 推导出重要的边界层方程^[3]。这种方法仅可直接用于层流流动。在湍流流动的情况下使用, 必须十分小心。例如, 在均匀流的基础上, 一种流动可以是二维的定常的。但如果流动是不稳定的, 因而是湍流的, 则速度的三个分量可能发生相对时间和三

个空间方向的脉动。于是,有关舍去项的说法就仅仅适用于均匀方程。

随着电子计算机容量的扩大,运算速度的提高和计算方法的不断完善,用数值模拟的方法解粘性流体的基本方程,已取得很大进展。在此基础上出现了计算流体力学及传热学的新兴学科分支,参见文献[4]。

3. 热传导

热传导是指热量通过物体分子的振动或自由电子和分子的扩散,从高温部位传递到低温部位,或从一物体传递到与其直接接触的另一物体。单纯的热传导局限于热量穿过固体,如金属管壁,多层耐火砖壁的传递。但是传导也可以在未出现宏观混合的静止液体或气体中发生。

3.1. 傅立叶方程

传导传递热量的基本原理是由傅立叶 (Fourier) 建立的,提出的公式为:

$$q = dQ/dq = -kA (dt/dx) \quad (15)$$

式中 A 是与热流方向垂直的截面积, dt/dx 是在热流方向上的温度梯度。 k 是物体的导热系数, $W/(m \cdot K)$, 是表征物体材料导热性能的一个参数。在室温范围内,不同材料的导热系数 k 的差别是很大的。例如铜、钢、水、空气的 k 值分别为 390, 52, 0.5 和 0.026。固体、液体和气体的导热系数还与温度有关。

3.2. 平壁的热传导

对于定态热传导通过单层平壁的导热速率计算如下:

图 2 所示一平壁剖面,其厚度为 δ , 导热系数 k 为常

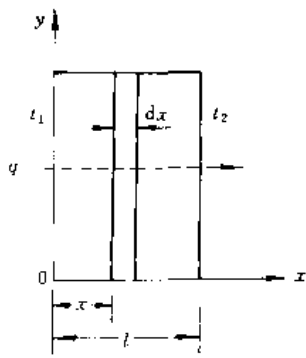


图 2 平壁的热传导

数,平壁的温度只沿垂直于壁面的 x 方向变化,在距离 x 处取 dx , 由傅立叶方程得:

$$q = -kA \left(\frac{dt}{dx} \right)$$

分离变量后积分整理得

$$q = \frac{t_1 - t_2}{\delta/k} A \quad (16)$$

式中分母 δ/k 为单层平壁的导热热阻。

生产上经常遇到的是多层平壁,根据透过各层壁面热流相等的原理可推得 n 层平壁的导热速率为

$$q = \frac{A \Delta t}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta}{k} \right)} \quad (17)$$

由式(17)可见,多层平壁的总热阻是各层热阻之和。

3.3. 管壁热阻

应用傅立叶方程还可推出通过圆筒或管子的径向定态热传导,见图 3。令 R_o 和 R_i 为筒体的内、外半径。在

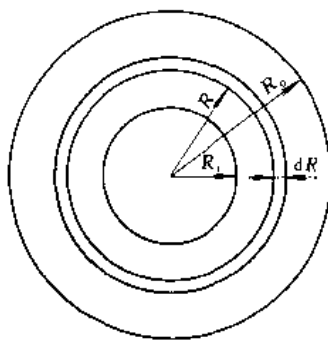


图 3 通过空心圆筒的导热

任意半径 R 处,径向热流面积为 $2\pi R$, 温度梯度为 dt/dR 。定态的热流 q 沿径向是不变的。于是根据傅立叶方程可得到式(18)。

$$q = -k (2\pi R) dt/dR \quad (18)$$

当导热系数不随 R 变化时,积分上式得到

$$q = -k (2\pi) \frac{\Delta t}{\ln (R_o/R_i)} \quad (19)$$

根据对数平均半径的定义

$$R_{lm} = \frac{(R_o - R_i)}{\ln (R_o/R_i)} = \frac{l}{\ln (R_o/R_i)} \quad (20)$$

于是

$$q = -\frac{k}{l} (2\pi R_{lm}) \Delta t \quad (21)$$

3.4. 污垢沉积

在换热过程中,传热表面逐渐被一层污垢或粘性物所覆盖,该沉积物来自与传热表面接触的流体^[5]。热量穿过污垢沉积物是靠传导传递的。这样的沉积物通常具有比较低的导热系数,并对传热呈现出明显的阻力。热阻的大小与沉积物的厚度及其导热系数有关,因而与操作持续的时间和流体的性质有关。

在设计中借助于污垢系数来考虑污垢的影响,污垢

系数可以用热阻,也可以用热导来表示。表 1 中给出了几种普通流体换热时用于设备设计的典型污垢系数,实际上这些系数还与多种因素有关,设计时需考虑各种具体条件进行选择。例如对于河水,当流速低于 1.0m/s 时,经验说明选用污垢热阻 $3.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 可能是不够的。此外如果水膜的温度(在界面处流体和管壁的局部温度)超过 75°C 时要求选取更大的污垢热阻。而对于某些管材,例如钛,因为它阻碍污垢的沉积,实际上可允许降低设计的污垢热阻。

表 1 污垢系数^[6]

流 体	热阻, $\text{cm}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$	热导, $\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
蒸馏水	0.9	11
蒸 汽	0.9	11
混浊的河水	3.5	8.8
植物油	5.3	1.9
燃料油	8.8	1.1
沥青或渣油	17.6	0.57

4. 对流传热

在对流传热中,热量的传递是由物质的宏观运动引起的。显然这样的热量传递,仅在液体和气体中发生。

与对流传热有关的流体流动,是由于不同温度的流体间的密度差或外部推动力,例如泵、风机或混合流体的搅拌器引起的。由流体间密度差引起的流动,通常称为自然对流或自由对流,靠外力推动的流动,通常称为强制对流或受控对流。

对于间壁传热场合,紧靠传热表面的流体的流动受到摩擦力(曳力)的限制,在壁面上形成层流膜(即边界层),热量穿过这层流体薄膜是以传导的方式进行的,尽管如此,通常仍把热量从流体到传热表面的流动称为对流传热。

4.1. 强制对流传热

4.1.1. 管内单相流体

在热量由管内壁面传给管内流动的流体或从管内流动的流体传出的过程中,必须考虑三个不同的流动状态区域,即层流区,过渡区及湍流区。这些区域由雷诺数(Re)来确定:

$$Re = \frac{d_i v \rho}{\mu} \quad (22)$$

式中 d_i ——管内径, m;

ρ ——流体的密度, kg/m^3 ;

v ——流体在管内的平均流速, m/s;

μ ——流体的动力粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

流体的物性是在流体主体温度下估算的。 $Re < 2100$ 的区域为层流。在该区域内,管内流体与管轴呈平行流动,在横截面上的速度呈抛物线分布。中心处最大,在流体-管壁界面处降低为零。在雷诺数达到 2000 时,流动中不时出现小的涡流,流动开始出现不稳定状态。在 $2100 < Re < 10000$ 的区域内,称为过渡区域。随着 Re 的增加,形成的涡流很快发展。在 Re 超过 10000 处达到了充分的湍流状态,随着雷诺数的增加,湍流程度继续增加,这个区域通常称为湍流区域。总的说来,传热系数随 Re 增加而增加,但其间的关系与流动区域有关。

在湍流区域内,传热膜系数是由努塞尔(Nusselt)数($Nu = hd_i/k$),雷诺数(Re)和普兰特(Prandtl)数($Pr = C_p \mu/k$)之间的关系来确定。此外还发现在流体主体温度下的粘度与在流体-管壁界面温度下的粘度之比(μ/μ_w),也影响热量传递,必须予以考虑。

引入粘度比率修正的 Colburn^[7,8] 方程,广泛地用于计算在湍流区域内圆管内流动的气体和液体的传热膜系数。

$$\frac{hd_i}{k} = 0.027 \left(\frac{d_i v \rho}{\mu} \right)^{0.8} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (23)$$

式中 h ——传热膜系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$;

k ——流体的导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;

C_p ——流体的定压比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

μ_w ——在流体-管壁界面温度下的粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

所有其他物性在流体主体温度下确定。

虽然式(23)的开发,主要是以实验为根据,但是按照管内湍流的机理,也说明在式(23)中出现的几个因子是正确的。对于在湍流区内的非等温流动,其温度和速度的横向分布,已经表明温度和速度的重要变化发生在靠近管壁很窄的区域内,而在流动的流体中,发生的变化是非常小的。这就导出了管壁处膜层,通称边界层的概念,该边界层基本上占据了热量和动量传递的所有阻力。根据摩擦损失试验数据,确定膜厚是 $Re^{0.4}$ 的函数。假定热流单纯靠传导穿过膜层,则 Nu 将与膜厚成反比,因此对于给定的任何流体,雷诺数与努塞尔数之间的关系是可以预期的。 Pr 表示动量扩散系数和热扩散系数之比,而 Re 建立了动量分布,因此可以预期具有不同 Pr 的流体,在给定的速度分布情况下,将具有不同的温度分布,从而在传热计算中和 Re 一起使用的 Pr 是一个合理的辅助因子。最后,因为速度分布与流体粘度有关,而粘度又依赖于在流体横截面上的温度变化,所以在式(23)中引入粘度比(μ/μ_w)可以充分估计到由热流引起的对温度、速度侧形破坏的影响。

在层流区域中,由于缺少如同在过渡流或湍流中出现的流动-诱导扰动,热量传递仍以传导为主。尽管如此,通常人们还是把层流时的热量传递也归入

对流传热。假定任何流体绝热流过圆管,在层流区域速度分布服从抛物线型的基础上,可以导出径向导热的方程式^[9],实际上,当流体被加热时,靠近壁面处的流体粘度将低于主体流体的粘度。由此靠近管壁的流体,将以高于在绝热条件下的速度移动,因而修改了基本的抛物线速度分布。如果这个流体被冷却,将发生相反的情况,靠近管壁的流体,将以低于在绝热条件下的速度移动。为了更好地关联实验数据,将径向导热方程式修改为:

$$\frac{hd_i}{k} = 1.86 \left(\frac{d_i v \rho}{\mu} \right)^{1/3} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{1/3} \left(\frac{L}{d_i} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0.14} \quad (24)$$

该式与湍流区域的传热方程相比,除了管长与管内径的比率外,具有相同的无量纲准数。管长与管内径的比率是考虑了在进入管子处收缩引起扰动的影响。但是这种影响在湍流中可以忽略。进口-诱导扰动对传热的影响,对短管最为重要,对较长的管子,则明显降低。

在过渡区域的低限,传热膜系数随 Re 的增加急剧地增加,因为在该区域流体中,最初发展的涡流对传热膜系数有重要的影响。当 Re 接近 10000 时,其间 Re 的方次逐渐降到 0.8 次方。在 Re 为 2100 时,过渡区域膜系数与 L/d_i 的关系为 $1/3$ 次方,但是当 Re 接近 10000 时,这个方次逐渐趋向于零。

图 4 是圆管内单相强制流动时传热统一关联式的标绘图,它表明了传热膜系数 h 与 Re 及长径比的关系,并包括了整个层流,过渡流和湍流区域。

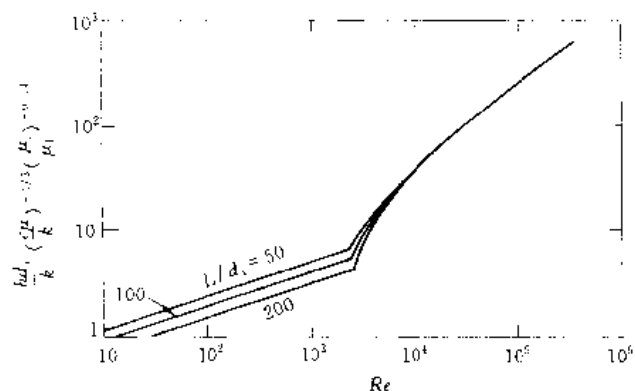


图 4 圆管内单相强制流动时传热统一关联式标绘^[8]

式 (24) 可用于层流区域,当大的温差引起的自然对流扰乱了原来的速度分布时,估算的传热系数一般偏低。此外当管内为液体时,如果温差足够大,以致膜的温度稍微超过沸点,可发现在管子的表面有少量气泡生成。如果主体温度低于沸点,虽然这些气泡又重新冷凝,但它的存在将导致膜的扰动,使单相传热膜系数增大。由于自然对流需要对传热膜系数进行修正,可参见 4.2.1. 节。

应用式 (23) (或图 4 的湍流区域) 计算水的传热膜系数,将获得高于实验测定的结果。当圆管内水的流速超

过 0.3m/s 时,建议使用图 5^[10]给出的数据。该图用流速和流体温度来表示,使用时,不必估算 Re 和 Pr , 所以十分方便,图 5 的基础是式 (25)。

$$\frac{hd_i}{k} = 0.023 \left(\frac{d_i v \rho}{\mu} \right)^{0.8} \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{0.4} \quad (25)$$

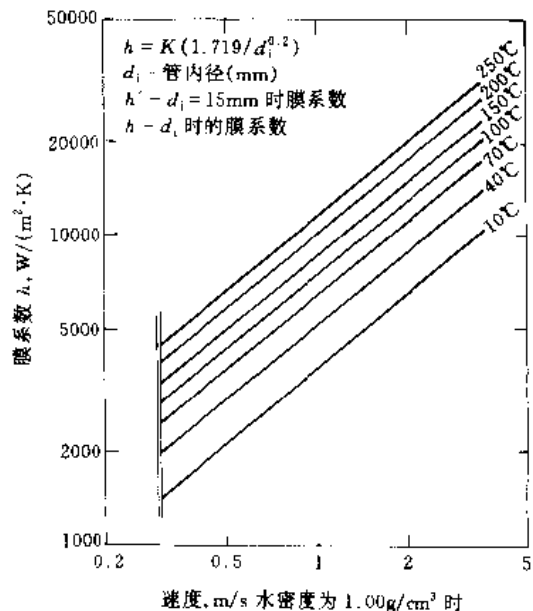


图 5 水在管内流动时的湍流膜系数^[10]

熔融金属同大多数流体相比,是一种 Pr 非常低的特殊流体。在熔融金属中,由于非常高的导热系数,使得管壁处流体膜的热阻仅占流体内热流热阻的很小百分比。迄今典型的关系 $Pr^{1/3}$ 是不能用于熔融金属的。实验数据和理论分析已导出下面的关联式 (26)^[11],可用于圆管内熔融金属传热膜系数的计算。

$$\frac{hd_i}{k} = 4.82 + 0.0185 \left[\left(\frac{d_i v \rho}{\mu} \right) \left(\frac{C_p \mu}{k} \right) \right]^{0.827} \quad (26)$$

Re 和 Pr 的乘积,通常称为贝克列数 (Peclet number, Pe), 约去粘度 μ , Pe 也可按式 (27) 表示如下:

$$Pe = \frac{d_i v \rho C_p}{k} \quad (27)$$

对可压缩流体的高速流动,由于流体流束的高动能含量,严格说是不能用图 4 的。

许多因素影响着传热膜系数的计算。尽管图 4 的关联式,代表了最广泛的与流体在圆管内流动有关的传热研究范围。但在某些特殊情况下,还缺乏可以用来估算传热膜系数的单一关联式。

4.1.2. 管外单相流体

在化工传热过程中,经常遇到需要确定流体强制流经管外的传热膜系数,由于这种形式传热的复杂性和儿

何构型可能存在的多样性,至今尚未开发出在各种情况下能可靠估算传热膜系数的关联式,在传热设备中,大多数用于估算这种强制对流传热膜系数的关联式与其基本的几何结构有关。

(a) 并流-单管 对于流体流经同心配置的大小两圆管形成的环形空间,如套管换热器的情况,可采用使图 4 变成可适用的方法来处理。这可由定义当量直径 d_e 来实现,用 d_e 代替用于管内流流动的内径 d_i ,当量直径定义为 4 倍流经的环形横截面积,除以传热表面的润湿周边。如式 (28)。

$$d_e = \frac{4 \left(\frac{\pi}{4} D_o^2 - \frac{\pi}{4} d_o^2 \right)}{\pi d} = \frac{(D_o^2 - d_o^2)}{d_o} \quad (28)$$

式中 D_o ——外圆管内径, m;

d_o ——内圆管外径, m。

应用当量直径概念的另一个例子是热量传给在矩形管道内流动的流体,或者是热量与此相反传递的情况,在由式 (29) 确定的当量管道内径代替管子内径之后,图 4 的一般关系式提供了合理的近似值。

$$d_e = \frac{4 (d_1 d_2)}{2d_1 + 2d_2} = \frac{2d_1 d_2}{d_1 + d_2} \quad (29)$$

式中 d_1, d_2 ——矩形管的边长, m。

前面图 4 的数据基准是圆形管道,因此,对非圆形管道的传热系数值,必定是近似的。

(b) 并流-管束,还可将当量直径的概念,推广应用至并行流经均匀管束空间的外部。在该种情况下,当量直径按式 (30) 确定:

$$d_e = \frac{4 \left(\frac{\pi}{4} D_o^2 - N_i \frac{\pi}{4} d_o^2 \right)}{N_i \pi d_o} = \frac{(D_o^2 - N_i d_o^2)}{N_i d_o} \quad (30)$$

式中 D_o ——圆筒形外壳的内径, m;

N_i ——在该外壳内管子的数目。

对于具有圆管管束的矩形管道,则有:

$$d_e = \frac{4 \left(D_1 D_2 - N_i \frac{\pi}{4} d_o^2 \right)}{N_i \pi d_o} \quad (31)$$

式中 D_1, D_2 ——矩形管的边长, m。

具有管束的当量直径的概念,是假定管子穿过整个外壳横截面是均匀分布的,此方法中,不存在没有管子的区域,(或者至少保持最小),并且没有障碍物,如阻碍流体沿管外并行流动的管子支承物等。

(c) 横流-单管 流体与管轴垂直流过管子的传热系数,沿着管子周边是变化的。局部系数在流体入射点最大,在管子两侧降到最小,在下游处又增加到新的最大。大多数化工过程中,流体很少流过单管,较普遍的是

流过管束。

(d) 横流-管束 流体横向流过均匀管束的传热膜系数大于单管的传热膜系数,由上游相邻管子造成的涡流引起的扰动说明了这种差异。

通常采用 Nu 、 Re 和 Pr 来关联数据,除此它还与管子的排列方式和流过的管排数有关。Zukauskas^[12]总结了前人的工作,提出以下计算平均努塞尔数 $Nu_m = \frac{h_m d_o}{k}$ 的关联式

$$Nu_m = F_c (Nu_m)_{16} \quad (32)$$

式中 $(Nu_m)_{16}$ ——流体流过管排数大于 16 时的平均努塞尔数,其关联式列于表 2;

F_c ——管排数校正因子,见图 6。

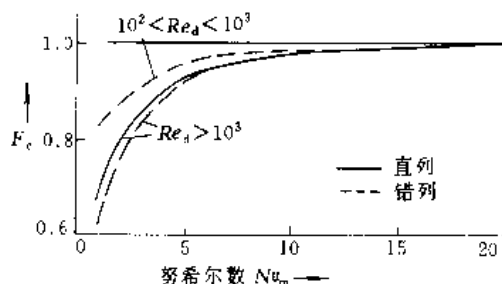


图 6 垂直于管束流动时的管排数校正因子

对表 2 所有表达式中的 Nu_m 、 Re 及 Pr 数,其流体的物性按主体温度估算,而对 Pr_w 按壁温估算。采用管子外径 d_o 作为 Nu_m 、 Re 数中的特性尺寸,并按最小截面处的流速计算 Re 数。表中的 X_1 及 X_2 分别为纵向及横向的管排间距。

表 2 直列、错列管束的平均努塞尔数 Nu_m ^[12]

Re 的范围	推荐的关联式
直列管束	
$10 \sim 10^2$	$Nu_m = 0.9 Re^{0.4} Pr^{0.36} (Pr/Pr_w)^{0.25}$
$10^2 \sim 10^3$	$Nu_m = 0.52 Re^{0.5} Pr^{0.36} (Pr/Pr_w)^{0.25}$
$10^3 \sim 2 \times 10^5$	$Nu_m = 0.27 Re^{0.63} Pr^{0.36} (Pr/Pr_w)^{0.25}$
$2 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$	$Nu_m = 0.033 Re^{0.8} Pr^{0.4} (Pr/Pr_w)^{0.25}$
错列管束	
$10 \sim 5 \times 10^2$	$Nu_m = 1.04 Re^{0.4} Pr^{0.36} (Pr/Pr_w)^{0.25}$
$5 \times 10^2 \sim 10^3$	$Nu_m = 0.71 Re^{0.5} Pr^{0.36} (Pr/Pr_w)^{0.25}$
$10^3 \sim 2 \times 10^5$	$Nu_m = 0.35 (X_1/X_2)^{0.2} Re^{0.6} Pr^{0.36} (Pr/Pr_w)^{0.25}$
$2 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$	$Nu_m = 0.031 (X_1/X_2)^{0.2} Re^{0.8} Pr^{0.36} (Pr/Pr_w)^{0.25}$

注: Pr_w 为按在流体-管壁界面温度下流体物性计算的普兰特数。

4.1.3. 单相强制对流典型的膜系数

图7和图8可用于单相加热或冷却, 管内和管束外

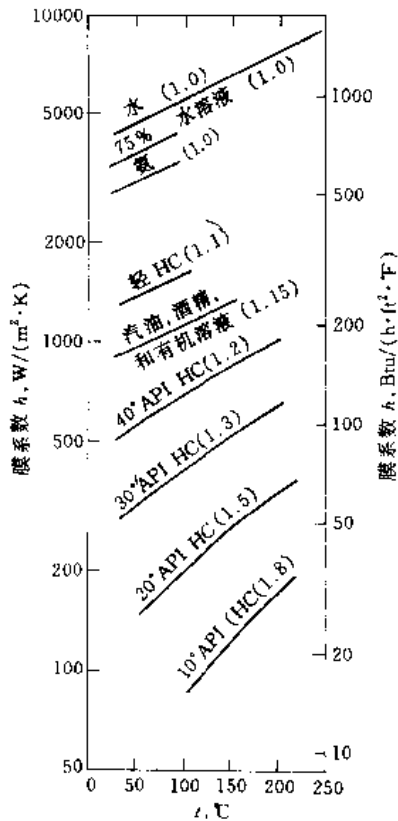


图7 管内流体典型传热膜系数

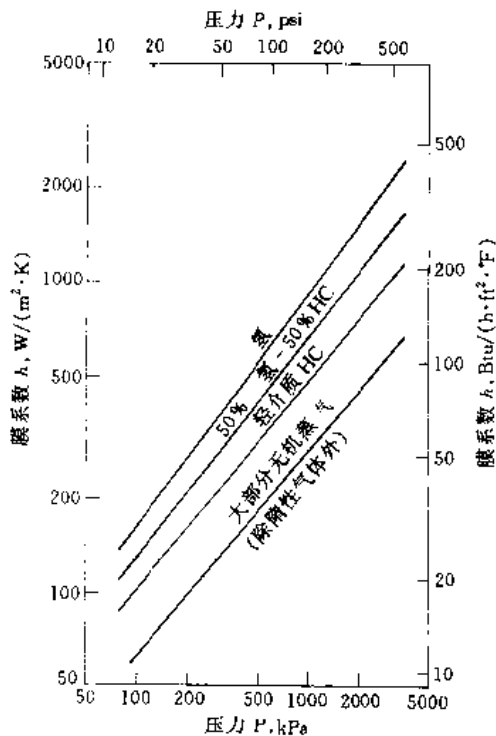


图8 管束或管束外气体典型传热膜系数 (仅用作初始估算)

部, 液体和气体传热膜系数的初步估算。流速、温差和几何形状的不同可能导致传热膜系数的明显偏高或偏低。

除上述几种较典型的单相换热情况外, 在实际换热器中, 尤其是一些新型换热器, 例如板式换热器、板翅式换热器等, 还能碰到各种复杂几何形状的表面。对于这些复杂表面的传热性能很难用分析的方法来确定。因此主要依赖于实验测定, 通常这些信息大都作为商业机密被制造厂家保存起来, 很少在文献中披露。作为复杂换热表面传热数据的主要来源是文献 [13], 它包括了超过 100 种表面结构的信息, 然而其中有不少结构已经过时。

4.2. 自然对流传热

相对于传热表面静止的流体, 只存在由温度差导致的密度差引起的流动时, 通常以自然对流的方式传热。传热表面和流体间的温差越大, 流体的粘度越低, 流体密度随温度变化越敏感, 越容易发生自然对流。

4.2.1. 格拉晓夫数

对靠近传热表面流体的流动, 和在流体移动层中经传导传递的热流进行理论分析, 导出了 Nu 、 Pr 和自然对流的格拉晓夫 (Grashof) 数 (Gr) 之间的关系。 Gr 是一个无量纲数, 它描述浮力对流动的影响, 可由式 (33) 表示:

$$Gr = \frac{L^3 \rho_f g \beta \Delta t}{\mu_f^2} \quad (33)$$

式中 L ——系统的特性尺寸, m;

g ——重力加速度, m/s²;

β ——体积膨胀系数, 1/°C;

ρ_f ——膜温下的流体密度, kg/m³;

μ_f ——膜温下的流体动力粘度, Pa·s;

Δt ——流体-壁界面与流体本体间的温差, °C。

膜温可取流体主体温度和流体-壁界面温度的平均值。

由于自然对流的影响, 在高温差下, 管内层流时的径向导热方程式 (24) 将给出较低的传热膜系数, 在此情况下, 推荐使用下述修正因子^[14], 修正其所确定的传热膜系数:

$$\phi = 2.25 \frac{(1 + 0.01 Gr^{1/3})}{\lg Re} \quad (\phi_{\min} = 1) \quad (34)$$

取管子内径 d_i 为 Grashof 数中的特性尺寸。

4.2.2. 垂直平板

最简单的自然对流传热系统, 是由浸没在大容积流体中的垂直平板所构成。平板的温度可以高于或低于流体的温度。对于这种情况下的自然对流传热, 已经用分析和实验的方法进行了研究。对于热的平板, 则邻近它比较热的流体由于密度变小而上升, 因此形成热的、流动的边界层和距平板更远的较冷的流体。对于这种情况, 用于合

理地计算自然对流传热的关联式为:

$$\frac{hL}{k_f} = 0.33 \left[\left(\frac{L^3 \rho_f^2 g \beta \Delta t}{\mu_f^2} \right) \left(\frac{C_f \mu_f}{k_f} \right) \right]^{1/4} \quad (35)$$

式中 L ——取浸没在流体中平板的高度, m;

C_f ——膜温下流体定压比热容, J/(kg·K);

k_f ——膜温下流体的导热系数, W/(m·K)。

4.2.3. 水平管外

对于在大容积流体中水平放置的热圆管自然对流传热膜系数, 可近似由式(36)估算^[14]:

$$\frac{hd_o}{k_f} = 0.47 \left[\left(\frac{d_o^3 \rho_f^2 g \beta \Delta t}{\mu_f^2} \right) \left(\frac{C_f \mu_f}{k_f} \right) \right]^{1/4} \quad (36)$$

式中取圆管的外径 d_o 为特性长度, 流体物性按式(33)所用的膜温下估算。

上述方程式仅代表有限几种重要的可能出现自然对流传热的几何形状。对于其他的几何形状还缺乏研究, 因此在此领域中尚有许多工作要做。所以在估算自然对流传热时, 使用上述关联式时应十分谨慎。

5. 相变传热

5.1. 膜状冷凝

饱和蒸汽相变成液态称为冷凝。与冷凝有关的热量传递, 通常归入对流, 但是其中传导常常起着重要的作用。对蒸汽冷凝的传热, 已广泛地进行了研究, 蒸汽在壁上冷凝可以形成液膜或液滴, 分别称之为膜状冷凝或滴状冷凝。在膜状冷凝中, 冷凝液完全润湿传热表面, 并在其上展开成薄的液膜, 由于液膜的传热阻力, 膜状冷凝的传热系数比滴状冷凝的传热系数低。当前冷凝器的设计普遍地按形成液膜考虑, 在此推理指引下, 可估算传热膜系数的关联式。

5.1.1. 垂直表面

(1) 层流膜 假定垂直表面的传热速率被热流以传导的方式穿过向下流动的冷凝液膜所控制, 同时冷凝液膜的流动在整个流动路长上呈层流状态, 根据流体力学的规律, 膜厚是流动路长的函数, 沿整个流动路长积分, 可得平均冷凝传热膜系数的关联式(努塞尔理论式), 用于纯蒸汽在垂直等温表面上的膜状冷凝。

$$h \left(\frac{\mu_f}{k_f^3 \rho_f^2 g} \right)^{1/3} = 1.47 \left(\frac{4\Gamma}{\mu_f} \right)^{1/3} \quad (37)$$

比率 $4\Gamma/\mu_f$ 是表示液膜流动的 Re 。对于垂直表面, Γ 定义为单位润湿周边(对于管子)或润湿宽度(对平板)的冷凝液流量, kg/(s·m)。对于管子则有

$$\Gamma = C / (N \pi d) \quad (38)$$

冷凝液量 C 是按管子底部计算的, 该处此值为最大, 流

体物性在液膜温度下估算, 液膜温度是主体温度和流体-壁界面温度的平均值。

实验数据^[12]表明由式(37)估算的冷凝膜系数是偏低的, 实际上常常用于估算层流膜系数的因子是 1.85 而不是 1.47。这种差异可能是由于传热表面的不连续性, 在蒸汽-液膜界面处的蒸汽剪切力或任何其他条件, 产生液膜的扰动, 破坏了所假定的纯层流膜造成的。

(2) 湍流膜 当局部液膜流动的 Re 为 1400~2000 时, 液膜的湍动对冷凝传热将起重要作用。已经提出最终 Re 高于这个过渡区域的平均冷凝膜系数的经验关联式^[12]。这个关联式是根据导热姆 A 和水蒸气的数据建立的。

$$h \left(\frac{\mu_f^2}{k_f^3 \rho_f^2 g} \right)^{1/3} = 0.0077 \left(\frac{4\Gamma}{\mu_f} \right)^{0.4} \quad (39)$$

假定在层流膜关联式中, 应用的因子是 1.85 而不是 1.47, 标绘式(37)和(39)的曲线, 在液膜 Re 为 1765 处出现交叉。根据上述关联式, 冷凝膜系数在层流区内, 随 Re 的增加而减少, 在湍流区域内, 随 Re 的增加而增加。

(3) Dukler 关联式 上述关联式中, 都不包括流体的 Pr , 实际上 Pr 对冷凝传热是有一定影响的。在湍流区域这种影响显得更为重要^[15], Dukler^[16]在 Re 从 100~100000 很宽的范围内, 用图关联了冷凝膜系数与 Re 和 Pr 的关系, 如图 9 所示。从层流(向下倾斜的曲线)过渡到湍流(向上倾斜的曲线)是平滑的。建议可采用 Dukler 曲线设计在垂直表面上冷凝的换热设备。

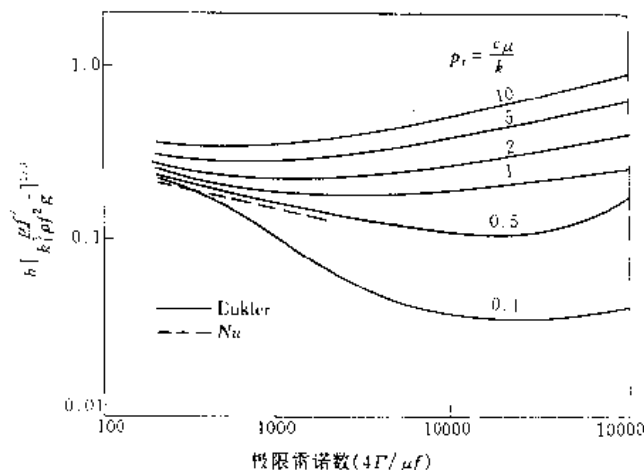


图9 纯蒸汽在垂直表面上的冷凝膜系数

5.1.2. 水平管外

对于在水平单管上冷凝, 基于层流凝液膜努塞尔导出的关联式为:

$$h \left(\frac{\mu_f^2}{k_f^3 \rho_f^2 g} \right)^{1/3} = 1.51 \left(\frac{4\Gamma}{\mu_f} \right)^{1/3} \quad (40)$$

式中冷凝液负荷因子 Γ 为单位管长的冷凝液流量, m³/m。

对于管束,液体从上部管子连续滴落到较低的管排,在流向底部时凝液厚度增加,此时需要重新定义 Γ ,它应该等于总的凝液量除以凝液滴落其上的垂直管排数 N_{ver}

$$\Gamma = \frac{C}{N_{\text{ver}} L} \quad (41)$$

对于圆形管束, N_{ver} 值可由下式估算:

$$N_{\text{ver}} = F_{p1} N_t^{0.5} \quad (42)$$

因子 F_{p1} 与管子排列有关,见表 3, N_t 为管束的总管数。

表 3 F_{p1} 值

管子排列		F_{p1}
三角形	\triangle	2.10
转角三角形	\triangleright	1.21
正方形	\square	1.05
转角正方形	\diamond	1.49

由于凝液从一排滴落到另一排产生了扰动,因此在水平管束上的层流膜冷凝系数,超过了由式 (40) 估算的冷凝膜系数。为此将式 (40) 的右侧因子修正改为 1.85,用以计算层流时水平管束上的冷凝膜系数。类似的 Dukler 关联式图 9 也常常得到使用,尽管该式原先是用于垂直表面的冷凝。在雷诺数的湍流区域中,由于缺乏特定的关联式,通常也用式 (39) 和图 9 估算近似的冷凝膜系数。

5.1.3. 水平管内

通常估算冷凝膜系数,假定发生膜状冷凝而无分层或气-液界面剪切力的影响。从前常把用于垂直表面冷凝的关联式,用于水平管内。此时应用的凝液负荷为^[14]:

$$\Gamma = 2 \frac{C}{N_t L} \quad (43)$$

水平管内冷凝时,两种常见的气-液流型为环状流(蒸汽剪切力影响为主)及分层流(重力影响为主)。Breber 等^[17]提出以下的流型判据:

$$\begin{aligned} \text{环状流: } j_k^* &> 1.5 \\ \text{分层流: } j_k^* &< 0.5 \end{aligned} \quad (44)$$

对于 j_k^* 的中间值,可用对环状流和分层流计算的传热系数的线性内插法求得。此处 j_k^* 是 Wallis 参数,表示无量纲气相质量流速,定义为:

$$j_k^* = \frac{XG}{[gd_i \rho_k (\rho_l - \rho_k)]^{1/2}} \quad (45)$$

式中 X ——蒸汽的重量分数, % (重量);

G ——在最小自由流动截面处的质量流速, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

ρ_k ——蒸汽的密度, kg/m^3 ;

ρ_l ——冷凝液的密度, kg/m^3 。

式 (45) 仅当 Martinelli 参数 $X_{tt} < 1$ 时才是正确的, X_{tt} 值由式 (46) 估算:

$$X_{tt} = \left(\frac{1-X}{X} \right)^{0.9} \left(\frac{\rho_k}{\rho_l} \right)^{0.5} \left(\frac{\mu_l}{\mu_k} \right)^{0.1} \quad (46)$$

式中 μ_l ——冷凝液的动力粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

μ_k ——蒸汽的动力粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

对于环状流,必须采用湍流模型才能较好地估算传热系数。下面的经验式关联了蒸汽、冷却剂及其他有机物质的 473 个数据,预测的冷凝系数平均误差为 15%^[18]。

$$Nu = Nu_l \left[(1-X)^{0.8} + \frac{38X^{0.76} (1-X)^{0.04}}{P_R^{0.38}} \right] \quad (47)$$

式中 P_R ——对比压力, $P_R = P/P_{cr}$;

P ——流体静压力, Pa ;

P_{cr} ——流体临界压力, Pa ;

Nu_l ——假定总流量为管内液体流量时的 Nu 数,由下式计算:

$$Nu_l = 0.023 Re_{LO}^{0.8} \cdot Pr_l^{0.4} \quad (48)$$

式中 $Re_{LO} = GD_e/\mu_l$

D_e ——当量直径, m ;

Pr_l ——液体的普朗特数。

对于分层流,冷凝液在管壁上部形成薄液膜并向下流动,在底部汇集成液层。它在蒸汽剪切力的作用下,沿轴向流动。努塞尔层流冷凝式 (37) 可用于上层冷凝液膜部分。冷凝液层沿管底部流动传递的热量可忽略,但需校正被冷凝液覆盖的管子面积。根据这一设想,下面修正的努塞尔冷凝关联式,可用于计算管内分层流情况下,整个管子的平均冷凝膜系数^[19,20]。

$$Nu = \frac{hd_i}{k_l} = \Omega \left[\frac{\rho_l - (\rho_l - \rho_k) g i'_{lg} d_i^3}{k_l \mu_l (T_{sat} - T_w)} \right]^{1/4} \quad (49)$$

式中 $\Omega = 0.728 \left\{ 1 + \left(\frac{1-X}{X} \right) \left(\frac{\rho_k}{\rho_l} \right)^{2/3} \right\}^{-3/4}$

$$i'_{lg} = i_{lg} \left(\frac{3}{8} c_{pl} (T_{sat} - T_w) \right)$$

Ω ——校正因子;

i_{lg} ——包括冷凝液过冷的冷凝潜热, J/kg ;

c_{pl} ——液体恒压比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$;

T_{sat} ——饱和温度, $^{\circ}\text{C}$;

T_w ——壁温, $^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.4. 垂直管内

垂直管内的冷凝膜系数关联式,与蒸汽的流向有关。当蒸汽向下流动时,冷凝液膜受蒸汽剪切力控制,若根据式 (44) 判别成环状流时,可使用式 (47) 计算传热膜系

数。当蒸汽流速很小时, 冷凝液膜的流动主要受重力控制, 局部传热膜系数可使用下列诸式计算^[19,21]:

当 $Re_{\tau,z} \leq 33$ 时 (层流)

$$\frac{h_z}{h_l} \left[\frac{\mu_g}{\rho_l (\rho_l - \rho_g)} \right]^{1/3} = 1.1 Re_{\tau,z}^{-1/3} \quad (50)$$

当 $33 < Re_{\tau,z} < 1600$ 时 (过渡流)

$$\frac{h_z}{h_l} \left[\frac{\mu_g}{\rho_l (\rho_l - \rho_g)} \right]^{1/3} = 0.76 Re_{\tau,z}^{-0.22} \quad (51)$$

当 $Re_{\tau,z} \geq 1600$ 时 (湍流)

$$\frac{h_z}{h_l} \left[\frac{\mu_g}{\rho_l (\rho_l - \rho_g)} \right]^{1/3} = 0.023 Re_{\tau,z}^{1/4} \cdot Pr_l^n \quad (52)$$

式中 $Re_{\tau,z} = 4\Gamma_z/\mu_l$

$$\Gamma_z = \frac{\rho_l (\rho_l - \rho_g) g \delta^3}{3\mu_l}$$

$$\delta = \left[\frac{4\mu_l k_l Z (T_{sat} - T_w)}{\rho_l (\rho_l - \rho_g) g i'_{lg}} \right]^{1/4}$$

$Re_{\tau,z}$ ——局部的膜雷诺数;

h_z ——局部的传热膜系数, $W/(m^2 \cdot K)$;

Z ——流动方向的座标 (管长), m ;

h_l ——假定总流量为液体时的传热膜系数
 $W/(m^2 \cdot K)$ 。

尽管推荐 Pr_l 指数 $n=0.5$, 但对湍流膜显得较高, 选择 0.33 较好。

对于蒸气向上流动时, 界面蒸气剪切力将阻碍冷凝液的排放, 使液膜增厚。若蒸气速度较高, 将发生液泛现象 (阻止凝液向下流动)。Wallis^[22]在空气-水系统的基础上提出发生液泛的判据如下:

$$(v_g^*)^{1/2} + (v_l^*)^{1/2} = C \quad (53)$$

$$\text{式中 } v_g^* = \frac{v_g \rho_g^{1/2}}{[g d_i (\rho_l - \rho_g)]^{1/2}}$$

$$v_l^* = \frac{v_l \rho_g^{1/2}}{[g d_i (\rho_l - \rho_g)]^{1/2}}$$

气相和液相速度 v_g 和 v_l , 应按管子底部计算, 此处的速度是最大的。Wallis 假定 C 值为 0.75, 较适宜的 C 值按下式计算:

$$C^2 = 0.53 F_1 \cdot F_2 \quad (54)$$

式中 $F_1 = (\sigma_l/\sigma_w)^{0.5}$

σ_l ——冷凝液的表面张力, N/m ;

σ_w ——水在室温时的表面张力, N/m ;

F_2 ——冷凝液流出管口的系数, 当管口对管子成直角切割时为 1, 否则将大于 1。

蒸气向上流动时的冷凝传热系数, 将是根据蒸气速度建立的努塞尔理论式 (37) 计算值的 0.7~1.0 倍, 其

计算式为:

$$\frac{h}{h_l} \left[\frac{\mu_l^2}{\rho_l (\rho_l - \rho_g) g} \right]^{1/3} = 1.47 Re_{\tau,l}^{1/3} \cdot C \quad (55)$$

式中 $Re_{\tau,l} = 4\Gamma_l/\mu_l$

$$\Gamma_l = q''_{ave} \cdot L/i'_{lg}$$

$$L = \pi d_i$$

C ——系数, $C=0.7 \sim 1.0$ ^[19]

q''_{ave} ——平均热负荷, W/m^2 。

5.1.5. 翅片管上

作为强化冷凝的翅片管, 广泛用于制冷和空调系统。其中用得较多的是短翅管, 翅高 1.6mm, 翅片数 630~1050 片/m。该种类的翅片管, 可以扩大外表面 3~4 倍。Beatty 和 Katz 关联了在翅片管上的冷凝数据^[23]。他们将翅片和翅片间的管子, 分别当作垂直表面和水平管来处理, 从而导出当量直径的表示式:

$$D_e = \left[\frac{1.3 A_f \eta_l}{A_{ef} \cdot l^{1/4}} + \frac{A_{bt}}{A_{ef} - d_o^{1/4}} \right]^{-1/4} \quad (56)$$

$$A_{ef} = A_f \eta_l + A_{bt}$$

$$l = A_f / (2d_c)$$

式中 A_f ——实际的翅片面积, m^2 ;

A_{bt} ——水平光管的面积, m^2 ;

η_l ——翅片效率, 对于铜管 η_l 基本上等于 1.0, 对于不锈钢管 η_l 小于 1;

d_o ——圆管的外径, m ;

d_c ——翅片顶端的直径, m 。

把当量直径 D_e 代入前式的冷凝理论式或经验关联式中, 即可算出静止蒸气中单管冷凝膜系数。在表面张力的作用下, 冷凝液将充满底部翅片的间隙, 使该部分传热系数大为降低, 然而对上部翅片来说, 表面张力将使翅片上的液膜减薄, 又有利于提高传热系数。综合起来看, 两者的作用相互抵消, 式 (56) 仍然有效。

流型的影响 在冷凝设备中, 用于估算膜系数的所有上述关联式, 是建立在传热表面上冷凝液呈膜状流动, 蒸气占据余下容积的基础上的。这种流型常常称为环状流。然而, 蒸气-液体混合物的流动, 还可以导致许多其他流型, 例如: 低粘度气-液混合物在水平管中的分层流, 和当蒸气占据容积的主体, 其速度又是以把液相弥散成液滴所发生的雾沫流等。在水平管内和垂直管内, 两相流动的各种流型关系图是可以得到的^[24,25]。尽管在大多数冷凝设备中环状流是主要的, 因而前面的冷凝传热关联式得到了广泛的应用, 但必须承认其他流型的存在和它们对冷凝的影响, 这方面还有许多工作要做。

5.1.6. 含不凝气时蒸气的冷凝

生产中经常会遇到含不凝气蒸气的冷凝。不凝气的

存在,对冷凝放热有严重的影响。以水蒸气的冷凝为例,若纯蒸汽的冷凝传热系数 $h=10000\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$,则当水蒸气中含有 1% 体积的空气时, $h=6000\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$,当空气的含量为 2% 时, h 下降至 $3500\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 。不凝气的存在对蒸汽的冷凝有如此巨大的影响,其原因可由传热机理来说明。

当含有不凝气的混合气体遇低于其露点的冷却壁面时,紧靠壁面的蒸气分子开始冷凝,形成一层凝液膜。由于这些蒸气分子的冷凝使壁面附近的蒸气分压降低,由远离壁面处的分压 p_g 降至气液界面上的 p_{gi} ,而在壁面附近,由于不凝气的积聚,使不凝的分压升高,由远离壁面处的 p_g 升至气液分界面上的 p_{gi} ,如图 10 所示。这样,就在液膜外面又形成了一层气膜,蒸气分子必须借助扩散穿过这层气膜,方能到达液膜表面进行冷凝,这层气膜构成了冷凝传热的主要热阻,因而使冷凝传热系数大大降低。

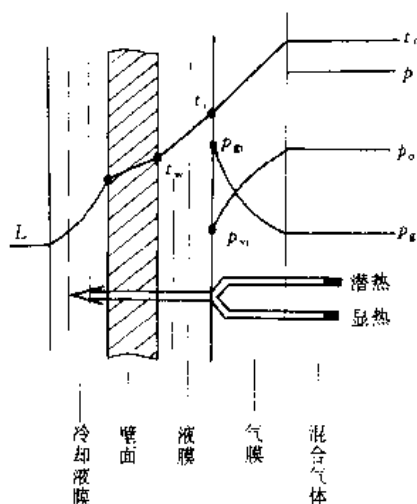


图 10 含不凝气的混合气体的凝结机理

此外,在这层气膜中,温度也发生相应的变化,由气膜外部的温度 t_g (与 p_g 相对应的饱和温度)降低到气-液界面上的温度 t_{li} (与 p_{gi} 相对应的饱和温度)。由于温差的存在,在气膜与液膜间的表面上产生了对流换热。这样可以认为混合气体向壁面的传热由两部分构成:一部分是潜热传递,即蒸汽的冷凝,它的大小取决于蒸气分子通过气膜的扩散能力;另一部分是显热传递,即混合气体本身与液膜之间的对流换热,它的大小取决于气膜的温差和气-液界面的传热膜系数。所以,这是一种同时存在传热和传质的复杂过程。

有关含不凝气蒸气冷凝过程的计算可参见[14,26]。

5.1.7. 典型的冷凝膜系数

表 4 提供了几种常用流体典型的冷凝膜系数。对于表中某些混合物(如汽油等),规定其冷凝温度变化的范

围最大为 5°C 。

表 4 典型的冷凝膜系数

流体	系数, $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
水蒸气(纯)	12000
氨, (纯)	4000
$\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 烃	2000
$\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 烃	1700
汽油	1400
有机溶剂	1700

5.2. 滴状冷凝

冷凝可以形成液滴或液膜。在滴状冷凝中由于传热表面缺乏吸引力,液滴从表面上滴落下来,使真实裸露的传热表面同未冷凝的蒸气保持直接的接触。在此机理下,可以显现出非常高的传热速率。但是,实现滴状冷凝的必要条件是冷凝表面具有较低的表面能,而金属的表面能是较高的。因此,需要适宜的促进剂和特殊的控制条件,提供一定程度的保持滴状冷凝的保证。至今关于滴状冷凝机理的观点虽有很大的不同,但一般认为它是一种比较好的冷凝方式,可使冷凝传热系数比膜状冷凝提高数倍甚至更多。

多年来为在金属表面上实现滴状冷凝,人们进行了许多探索和实验,这些方法可归纳为^[27]:

(1) 在金属表面上涂一层憎水性有机促进剂如油酸、硫醇、褐煤蜡等以及含硫或含硒的有机化合物^[28]。这种促进剂是靠物理和化学吸附与表面结合,吸附层易受破坏,一般常用来研究滴状冷凝传热机理。

(2) 在金属表面上涂一层金属硫化物如硫化银作为促进剂^[29],但实验的重复性不好,且易造成污染,在实际中不能应用。

(3) 在金属表面上镀一层贵金属,如金、银、铂、钯等^[30],因镀贵金属成本昂贵,不易推广应用。

(4) 在金属表面上形成或涂覆高分子聚合物覆盖层,如聚四氟乙烯等薄膜^[31],但传热性能不佳,使用寿命与涂层厚度有关。80 年代后期在金属多孔表面的孔中涂覆聚四氟乙烯^[32],使聚合物分散在孔内与表面结合牢固,传热性能好。

(5) 采用离子镀等表面处理技术,在铜表面制备 Cu-Cr 金属层,传热性能良好^[33]。

由于各种原因,迄今为止,滴状冷凝还没有在工业上应用,但有些方法在不断完善,颇有发展前途。对于滴状冷凝机理及保证实现滴状冷凝条件的研究,仍在广泛地进行。

5.3. 池式沸腾

饱和液体相变成它的蒸气状态, 通常称为沸腾或汽化。在沸腾期间的热量传递, 可适当地归入对流, 因为它通常产生实质的液体流动。沸腾在化工过程中应用广泛, 并且经常通过这个历程, 传递热量供给基本过程的需要。例如, 蒸汽锅炉产生大部分通用的热源, 而塔的再沸器提供精馏过程所需的热量。

池式沸腾是指加热表面浸没在液体自由表面之下的沸腾现象。当饱和液体被加热时, 随着液体-壁界面和液体主体之间温差的变化, 不仅热流量而且沸腾传热系数, 将发生显著地变化。对于常压下的水, 当温差小于 5°C 时, 沸腾传热系数随温差的增加而缓慢地增加。当温差大于 5°C 时, 传热系数迅速增加。在温差约 28°C 时, 传热系数达到顶峰。温差进一步增加, 导致传热系数的突然下降。

当温差小于 5°C 时, 由于在蒸汽-液界面处的蒸发而发生相变。但是, 在 $5\sim 28^{\circ}\text{C}$ 的范围内连续地形成大量的气泡, 并单独地从加热表面脱离。这种传热机制称为核状沸腾。在低于临界值 (28°C) 的较高温差下, 核状沸腾产生较高的沸腾传热系数。但是, 在超出临界温差即约 28°C 时, 蒸气膜开始覆盖传热表面, 进一步产生沸腾所需要的热量必须通过传导穿过这个蒸气膜。蒸气膜对热量传递的较高的热阻, 大大地降低沸腾传热系数, 这种传热机制称为膜状沸腾, 并导致沸腾传热系数较核状沸腾所达到的低得多。图 11 示出水在常压下, 温差对沸腾传热系数的影响。

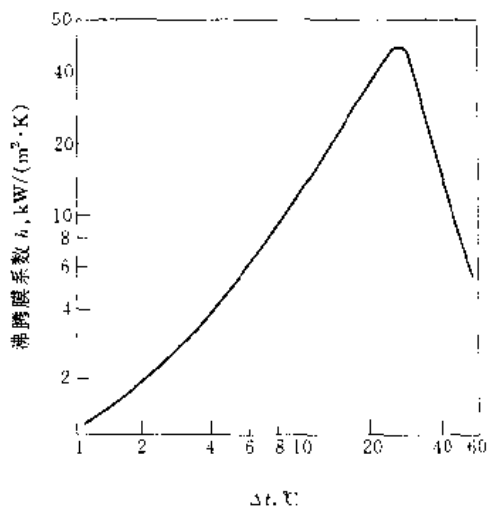


图 11 温差与常压下水的沸腾传热膜系数的关系

在沸腾传热的研究中, 以 q/A (W/m^2) 表示的热通量 (亦称热负荷) 是一个重要的概念。沸腾热通量等于沸腾传热系数与温差的乘积。在临界温差下, 温差和相应的沸腾传热系数峰值的乘积, 等于可获得的最大热通量或

最大热负荷, $(q/A)_{\max}$ 。在工业实践中, 为防止产生膜状沸腾, 应尽力避免超过这个数值, 否则不仅降低了传热表面的效率, 而且产生的蒸气膜犹如在管子表面形成绝热层, 可导致管子金属壁过热, 严重时可使其烧毁。

对于锅炉的设计, 估算最大热负荷是必不可少的。最大热负荷的数值, 与所产生的蒸气的密度非常有关, 蒸气密度越低, 它覆盖加热表面的能力就越大。在低压和低真空下操作, 将增加出现膜状沸腾的可能性, 对于水平单管外表面, 池式沸腾的最大热负荷数值, 可根据下式估算^[34]。

$$(q/A)_{\max} = 367 \left(\frac{P}{P_{cr}} \right)^{0.35} \left(1 - \frac{P}{P_{cr}} \right)^{0.90} P_{cr} \quad (57)$$

式中 P ——操作压力, kPa ;

P_{cr} ——液体的临界压力, kPa 。

该式可适用于大多数液体, 包括碳氢化合物和水。根据上式, 对于单管最大沸腾热负荷数值, 在从零到临界压力 28% 的范围内, 随压力增加而增加, 当压力接近液体临界压力时, 反而降低为零。

式 (57) 适用于水平单管外部的池式沸腾。对于水平管束池式沸腾的情况, 由于邻近管子靠得很近, 蒸气不能很快地从管束释放出来。大体上, 管数越多它的间隔越靠近。最大可允许的沸腾热负荷就越小。大型管束的最大热负荷常为相应单管热负荷极限的 10% 或更小。碳氢化合物在管束外部沸腾, 典型的最大热负荷数值范围为 $40\sim 60 \text{ m} \cdot \text{W}/\text{m}^2$ 。

5.3.1. 核状沸腾膜系数

在浸没于液池中的水平管核状沸腾的条件下, 沸腾传热膜系数可由下式估算^[34];

$$h = 0.00441 P_{cr}^{0.69} \left(\frac{q}{A} \right)^{0.7} \times \left[1.8 \left(\frac{q}{A} \right)^{0.17} + 4 \left(\frac{P}{P_{cr}} \right)^{1.7} + 10 \left(\frac{P}{P_{cr}} \right)^{10} \right] \quad (58)$$

在此式中, 没有考虑加热表面特性的影响。

该式通常用于商品管材。对于极其光滑的或磨光的表面, 由于提供形成气泡的核化中心数日减少, 将导致较低的沸腾传热系数。另一方面对于特殊制备的强化表面, 由于提供了更多的核化中心, 所以可获得较高的传热系数。

由水平管束沸腾产生的扰动, 给出的沸腾传热系数, 可高达单管传热系数的两倍。

5.3.2. 典型的沸腾膜系数

表 5 提供了典型沸腾膜系数的总结。其数值通常用于管壁温度高于液体主体温度 10°C 管束外部的核状沸腾。

表 5 典型的沸腾膜系数

液 体	系数, $W/(m^2 \cdot K)$
水	6000
75%的水溶液	4500
氨	3000
烃	
$C_1 \sim C_3$	2300
$C_4 \sim C_6$	2000
芳烃类	1700
氟里昂	1400

5.4. 强制流动沸腾

在强制流动条件下,也可能发生沸腾。当液体在管内沸腾时,随着管内气含量的增加,将发生一系列流型的变化。图 12 和图 13 中给出了在垂直管内,水平管内,典型的沸腾过程。在所指出的各种不同的流型中,最重要的是环状流,它几乎占据了管长的 80~90%。

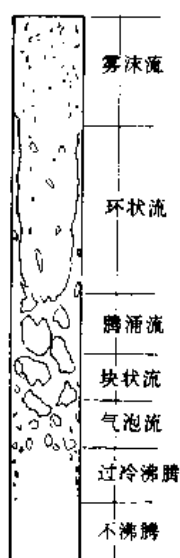


图 12 垂直管内流动沸腾的流型

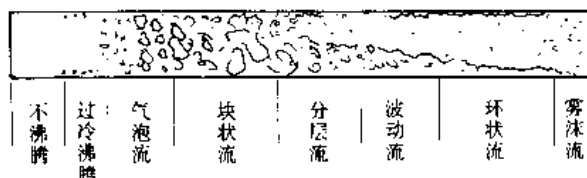


图 13 水平管内流动沸腾的流型

5.4.1. 管内强制流动沸腾及临界热负荷

饱和流动沸腾是指核状沸腾(低气含量时)和蒸发(高气含量时)两种过程。J. C. Chen 首先关联了垂直管

内饱和流动沸腾的传热膜系数^[35]。该式假设:(1)核状沸腾的微观对流和单相传热的宏观对流是相加的。(2)一种机制对另一种机制的贡献,取决于两相雷诺数,为进一步完善该关联式,使其能适用于多种液体,前人已经进行了许多工作^[36,37]。在 10 种液体和 5246 个数据的基础上,建立的关联式为^[37]:

$$\frac{h_{tp}}{h_l} = C_1 C_2 C_3 (25 Fr_1)^{C_5} + C_3 B_0 C_4 F_n \quad (59)$$

式中 h_{tp} ——两相传热膜系数, $W/(m^2 \cdot K)$, $h_{tp} = q''/(T_w - T_{sat})$;

h_l ——单相传热膜系数, $W/(m^2 \cdot K)$, $h_l = 0.023 Re_l^{0.8} Pr^{0.4} (k_l/d_l)$;

C_0 ——对流数, $C_0 = \left(\frac{1-X}{X} \right)^{0.8} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right)^{0.5}$;

B_0 ——沸腾数, $B_0 = q''/(G i_g)$;

Fr_1 ——弗鲁德(Froude)数(全部流体当作液体), $Fr_1 = G^2/(g d_l \rho_l)$;

F_n ——流体依赖参数;

q'' ——单位面积的传热速率, W/m^2 ;

i_g ——汽化潜热, J/kg 。

式(59)常数 $C_1 \sim C_5$ 在表 6 中给出,流体依赖参数 F_n 在表 7 中给出,对于非表中所列的液体,可用文献[38]中的方法推算。

表 6 在饱和流动沸腾关联式(59)中的常数

	$C_0 < 0.65$ 对流区域	$C_0 > 0.65$ 核状沸腾区域
C_1	1.1360	0.6683
C_2	-0.9	-0.2
C_3	667.2	1058.0
C_4	0.7	0.7
$C_5^{①}$	0.3	0.3

① C_5 是对 $Fr_1 > 0.04$ 的垂直管和水平管。

表 7 在式(59)中的流体依赖参数

流 体	F_n
水	1.00
R-11	1.30
R-12	1.50
R-13	1.31
R-22	2.20
R-113	1.10
R-114	1.24
R-152a	1.10
氨	4.70
氮	3.50

式(59)可用于垂直向上和向下及水平流动的情况。当关联水平流动的数据时,平均误差为 $\pm 16\%$ 。对于所有致冷剂的数据,平均误差为 $\pm 19\%$ 。

对管内强制流动沸腾临界热负荷的预测,同样具有重要意义,并已进行了大量的研究。所发表的关联式已有 200 个以上^[36,37],其中应用最广的关联式是由 M. M. Shah^[38]提出的。该式是建立在 23 种液体测试数据的基础上的。尽管该式是在垂直上升流动的情况下获得的,但是,当高流速时,还是可用于垂直向下和水平流动的情况。由该式推算的临界热负荷数值,对实验数据的平均误差为 $\pm 16\%$ 。该关联式可参见文献 [39]。

5.4.2. 壳侧强制流动沸腾及临界热负荷

对于横流管束的强制流动沸腾,由于上升气流引起的循环及扰动,使其传热系数大大高于单管池式沸腾的传热系数。此时核状沸腾及对流同样控制着传热的性能。在低压低热负荷情况下,对流起主要作用。而在高压高热负荷时,核状沸腾将起主要作用。气含量仅在低热流,低速时起作用。传热膜系数随流速增加而增加,气含量对传热膜系数的影响则不敏感。传热膜系数与管间缝隙的尺寸有关,而与管子的排列方式无关。在一定限度内,传热膜系数将随管束高度的增加而增加。在大型管束中,上部管子可能由于缺液而毁坏。

对壳侧强制流动沸腾的传热膜系数,已经进行了许多工作^[40~42],但至今尚未获得满意的结果。建议使用下面的经验关联式:

$$h_{cpm} = h_{nbl} \cdot F_B \cdot F_m + h_{nc} \quad (60)$$

$$F_m = \frac{1}{1 + 0.027 (q'')^{0.1} \Delta T_{br}^{0.7}}$$

h_{cpm} ——两相平均传热膜系数, $W/(m^2 \cdot K)$;

h_{nbl} ——单管池式沸腾传热系数, $W/(m^2 \cdot K)$,可按式(58)计算;

F_B ——管束的几何因子, $F_B \approx 1.5$ (保守的估计),可在 1~3 的范围内选用^[43];

F_m ——混合因子,对单组分液体 $F_m = 1$,它的低限为 0.1;

h_{nc} ——单管自然对流传热膜系数, $W/(m^2 \cdot K)$;

q'' ——管束的热负荷, W/m^2 ;

ΔT_{br} ——混合物的沸程 (从露点到沸点的温差)。

混合物的沸腾式(60)中的 h_{nbl} 是按轻组分液体物性计算的。

管束的临界热负荷,低于单管的临界热负荷,可按下式计算:

$$q''_{max} = q''_{lmax} \Phi_H \quad (61)$$

$$\Phi_H = 2.2 \left(\frac{\pi d_b L}{A} \right) = \frac{K P_1}{d_o (d_R/P_1)^{1.1}} \quad (62)$$

式中 q''_{max} ——管束的临界热负荷, W/m^2 ;

q''_{lmax} ——单管池式沸腾的临界热负荷,可按式(57)计算;

Φ_H ——校正项^[44],对于正方形排列式(62)中 $K=4.12$;对于三角形排列 $K=3.56$;

P_1 ——管间距, m;

L ——管束的长度, m;

A ——管子的总外表面积, m^2 ;

d_b ——管束的外径, m。

Φ_H 可以在 0.1~1 较大的范围内变化,由式(62)估算的结果,一般偏于保守。

6. 辐射

热传导和对流,只有通过中间物质,热量才能从一点传递到另一点。热辐射是物体因其本身温度而发射出的一种电磁波辐射。电磁波辐射却不依赖任何中间物质,实际上在绝对真空中也能进行热量传递。电磁波辐射在空间的传播速度为 $3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ 。

热辐射是向所有方向发射能量,当热辐射碰到另一物体时,它的能量可以部分地被吸收、反射和透过物体。

为了便于研究热辐射现象,引入黑体的概念。黑体是一个理想的吸收体,能够吸收全部投射于其上的辐射能,同时它也是一个以各种波长辐射能的理想发射体,即它能够发射最多的辐射能。

6.1. 辐射能的性质

因为物体内部存在着各种分子的振荡,所以在给定温度下,任何物体将在较宽的波长范围内发射辐射^[12]。由于物体释放辐射能的速率与分子的振幅成正比,而分子的运动或振荡是随温度的升高而增加,故物体辐射的能量亦随物体温度的升高而增加。在不同温度下,由黑体所发射的能量,按波长的分布如图 14 所示。图中波长 λ 的单位为 μm 。在每一温度下有一波长 λ_{max} ,以此波长发射

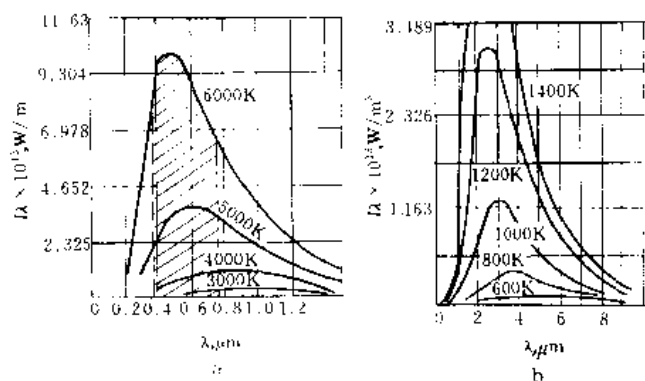


图 14 辐射强度与波长及温度的关系

出的辐射强度 I_λ 为最大, I_λ 的单位为 W/m^2 。其最大值随温度的增加而向较短的波长移动, 且最高峰也愈为显著。在 550°C 以下辐射能的波长其长, 在可见光谱的范围以外。温度更高时, 辐射能的波长才落入可见光谱 ($0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$) 波长范围以内。

6.2. Stefan-Boltzmann 定律

在一定温度下, 由绝对黑体可能发射的最大辐射热能的速率 W_B , 可由 Stefan-Boltzmann 定律确定:

$$W_B = \sigma T^4 \quad (63)$$

式中 σ ——Stefan-Boltzmann 常数, $\sigma = 5.73 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4)$;

T ——物体的表面温度, K 。

因为在 Stefan-Boltzmann 定律中, 温度的方次很高, 所以表面温度较小的变化, 可导致热辐射速率有很大的变化。而在热传导和对流中, 温度的变化对传热的影响不会有这么大。

6.3. 发射率和吸收率

(1) 发射率 大多数物体的辐射热, 较之在相同温度下绝对黑体的辐射热为小。发射率或发射系数 ϵ , 表示物体的发射能力与在相同温度下绝对黑体发射能力之比。发射率随温度和表面特性有很大的变化。例如, 清洁的金属表面, 在低温时的发射率为 0.05, 在高温时可增至 0.7。氧化的或粗糙的金属表面的发射率与表面温度有关, 可从 0.6 变化至 0.95。石棉、砖、玻璃、大理石和纸的发射率通常是最低的, 但是, 随着氧化和粗糙度呈增加的趋势。非导体的发射率通常是很高的, 它随温度的增加却呈下降的趋势。

(2) 吸收率 暴露于热辐射中的绝对黑体, 可吸收全部入射的热辐射, 而非黑体仅吸收入射热辐射的一部分。被任何物体吸收的辐射能与全部入射的辐射能之比定义为吸收率或吸收系数 α 。它不仅随物体的温度和表面状态而变化, 而且还随入射辐射的有效温度决定的波长分布而变化。通常, 具有高发射率的物体也具有高吸收率。对于吸收率不随入射辐射的波长而变化的物体定义为灰体。因此, 灰体的吸收率与入射辐射能的有效温度无关。

Kirchhoff 定律揭示了实际物体发射率和吸收率之间的关系。这个定律可以从研究两个表面之间的辐射换热导出。假定如图 15 所示的两个平行表面相距很近。若其中表面 1 为黑体表面, 其发射率、吸收率和表面温度分别为 ϵ_b 、 α_b ($\epsilon_b = \alpha_b = 1$) 和 T_1 。表面 2 为任意表面, 其发射率、吸收率和表面温度分别为 ϵ 、 α 和 T_2 。表面 2 单位面积在单位时间内发射的能量为 E , W/m^2 , 这部分能量投射到黑体表面 1 上被全部吸收。同时, 黑体表面 1 发

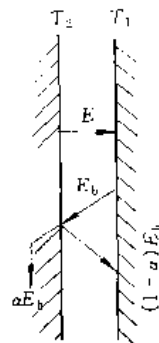


图 15 平行平面间的辐射传热

射的能量为 E_b , 这部分能量投射到表面 2 上时, 只被吸收了 αE_b , 其余部分 $(1-\alpha) E_b$ 被反射回表面 1, 并被表面 1 全部吸收。表面 2 的能量收支差额, 即两表面间的辐射换热的热流密度 q 为:

$$q = E - \alpha E_b \quad (64)$$

当体系处于平衡状态, 即 $T_2 = T_1$ 时, $q = 0$, 于是上式变为:

$$E = \alpha E_b$$

或写成:

$$\epsilon = \frac{E}{E_b} = \alpha \quad (65)$$

式 (64) 为 Kirchhoff 定律的数学表达式, 它说明在相同温度下, 任何物体的吸收率和发射率是相等的。

6.4. 黑体间的辐射换热

投射到黑体表面上的能量, 可全部被吸收, 所以黑体表面间的辐射换热是比较容易计算的。现观察两个不同发射率的平行黑体表面。同两表面间的间距相比, 黑体表面积 A_1 和 A_2 是很大的, 因而可忽略边缘效应。假定内表面 1 发射的能量被另一表面 2 全部吸收, 若表面温度分别为 T_1 和 T_2 时, 则由表面 1 辐射到表面 2 的热量为:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \sigma A_1 T_1^4 \quad (66)$$

由表面 2 辐射到表面 1 的热量为:

$$Q_{2 \rightarrow 1} = \sigma A_2 T_2^4 \quad (67)$$

则表面 2 吸收到的净热量为:

$$Q_2 = \sigma [A_1 T_1^4 - A_2 T_2^4] \quad (68)$$

若 $A_1 = A_2 = A$, 则

$$Q_2 = \sigma A [T_1^4 - T_2^4] \quad (69)$$

对于任意放置表面积为 A_1 与 A_2 的两个黑体表面之间的辐射能量交换, 由于每个表面所辐射的能量都只有一部分可到达另一表面, 其余部分则落到体系以外的空间去了。为此把一个黑体表面在所有方向上发射的总能量中直接到达另一表面的分率称为角系数或几何因

了。它只取决于换热物体的形状、尺寸以及物体间的相对位置，而与物体性质和温度条件无关。根据角系数的定义，令 F_{12} 表示表面 1 发射出的辐射能到达表面 2 上的百分数， F_{21} 表示表面 2 发射出去的辐射能到达表面 1 上的百分数。于是单位时间从表面 1 发射出而到达表面 2 的辐射能可写成：

$$Q_{1 \rightarrow 2} = E_{b1} A_1 F_{12} \quad (70)$$

同时，单位时间从表面 2 发射出而到达表面 1 的辐射能为：

$$Q_{2 \rightarrow 1} = E_{b2} A_2 F_{21} \quad (71)$$

因为两个表面都是黑体，所以落到表面上的能量分别被它们全部吸收。两个表面之间的净换热量 Q_{12} 为：

$$Q_{12} = E_{b1} A_1 F_{12} - E_{b2} A_2 F_{21} \quad (72)$$

如果表面处于热平衡状态，即 $T_1 = T_2$ 时， $Q_{12} = 0$ ， $E_{b1} = E_{b2}$ ，故可得：

$$A_1 F_{12} = A_2 F_{21} \quad (73)$$

因为角系数纯系几何因子，它只与表面的几何尺寸及相对位置有关，而与温度条件无关。所以当处于非热平衡条件，即 $T_1 \neq T_2$ 时，式 (73) 的关系仍成立，故 Q_{12} 可写成：

$$\begin{aligned} Q_{12} &= A_1 F_{12} (E_{b1} - E_{b2}) \\ &= A_2 F_{21} (E_{b1} - E_{b2}) \end{aligned} \quad (74)$$

或可写成： $Q_{12} = A_1 F_{12} (T_1^4 - T_2^4)$ (75)

角系数的求法很多，可利用模型计算和实验的方法求得^[45]，图 16~图 19 给出各种情况下角系数的数值。

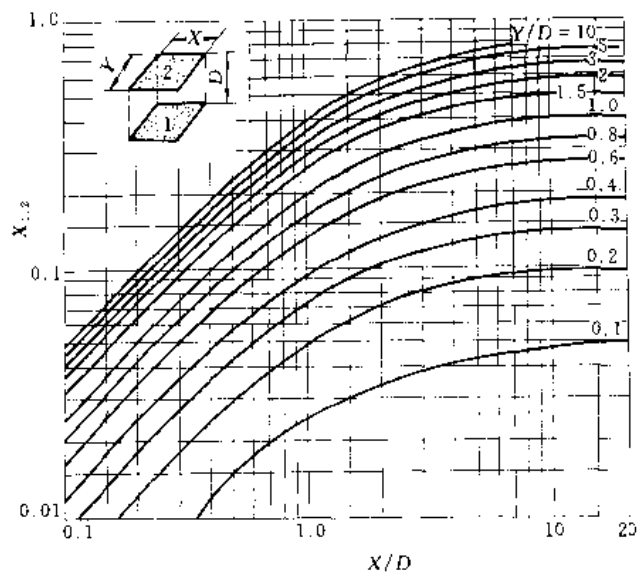


图 16 两个平行长方形之间的角系数

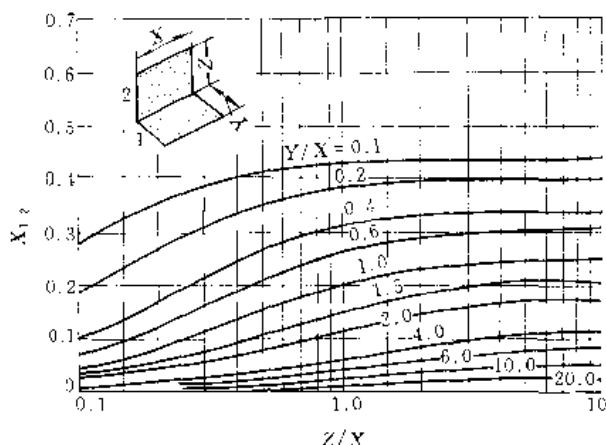


图 17 两个具有共同 Y 边相互垂直的长方形之间的角系数

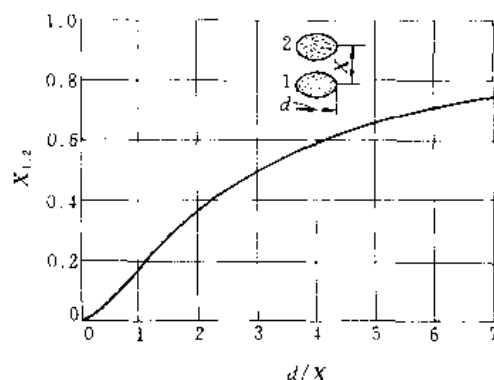


图 18 两个平行圆表面之间的角系数

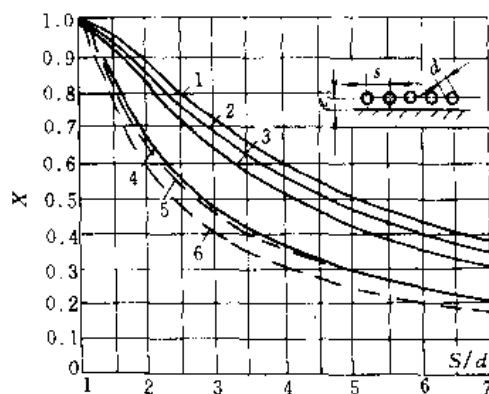


图 19 火焰对单排水冷壁管的角系数

- 1— $e \geq 1.4d$ 时的总辐射（包括背墙反射）；
- 2— $e = 0.8d$ 时的总辐射；
- 3— $e = 0.5d$ 时的总辐射；
- 4— $e = 0$ 时的总辐射；
- 5— $e \geq 0.5d$ 时的火焰辐射（不包括背墙反射）；
- 6— $e = 0$ 时的火焰辐射

6.5 灰体间的辐射换热

黑体表面之间因投射到其上的辐射全部被吸收，只

要确定了表面之间的角系数, 辐射换热量的计算便非常简单。但涉及到灰体, 情况就复杂得多。这是因为所有投射到灰体表面上的能量不能全部被吸收, 有一部分能量要反射到其他换热表面上。还因为辐射能在换热表面间存在着来回进行的多次吸收和反射过程。

为了导出灰体之间辐射换热的计算公式, 引用有效辐射和投入辐射的概念: 把在单位时间内离开这个表面单位面积的总辐射能称为该表面的有效辐射, 用符号 J 表示。而把在单位时间内投射到这个表面上的单位面积的总辐射能称为对该表面的投入辐射, 用符号 G 表示。假定每个表面上有效辐射和投入辐射都是均匀的^[2], 若没有透射的能量, 则有效辐射是物体辐射的能量和反射的能量之和, 即

$$J = \epsilon E_b + \varphi G \quad (76)$$

式中 φ 为反射率, 因假设透射率为零, 所以

$$\varphi = 1 - \alpha = 1 - \epsilon \quad (77)$$

于是

$$J = \epsilon E_b + (1 - \epsilon) G \quad (78)$$

离开表面的净能量是有效辐射和投入辐射之差, 即

$$\frac{Q}{A} = J - G = \epsilon E_b + (1 - \epsilon) G - G$$

故可求得:

$$Q = \frac{E_b - J}{(1 - \epsilon) / (\epsilon A)} \quad (79)$$

网络法 如果把式(79)右边的分母看成是辐射换热的表面阻力, 分子看成是电势差, 而把热流看成是电流。那么就能够画出如图 20 所示表明上述物理情况的单元网络, 这就是辐射网络法^[46]中的第一步。

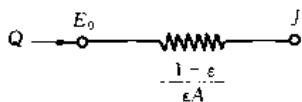


图 20 辐射网络法中表示“表面阻力”的单元

接着考虑表面 A_1 与 A_2 间的辐射换热。离开表面 1 的总能量中到达表面 2 上的那部分能量为: $J_1 A_1 F_{12}$ 。离开表面 2 的总能量中到达表面 1 上的那部分能量为: $J_2 A_2 F_{21}$ 。两表面间的净交换能量为:

$$Q_{1-2} = J_1 A_1 F_{12} - J_2 A_2 F_{21} \quad (80)$$

因为

$$A_1 F_{12} = A_2 F_{21}$$

所以 $Q_{1-2} = (J_1 - J_2) A_1 F_{12} = (J_1 - J_2) A_2 F_{21} \quad (81)$

或

$$Q_{1-2} = \frac{J_1 - J_2}{1 / (A_1 F_{12})}$$

将上式表示成网络单元, 如图 21 所示。

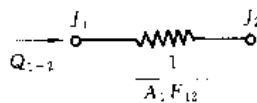


图 21 辐射网络法中表示“空间阻力”的单元

图 20 和图 21 所示的两个网络单元表示了辐射网络法的基础。利用网络单元的组合同样可以画出某一特定问题的网络, 例如, 对于两个表面间的换热问题, 可用图 22 所示的网络表示。此时两个表面间的净换热量是总的势差除以热阻之和, 即:

$$Q_{12} = \frac{E_{b1} - E_{b2}}{(1 - \epsilon_1) / (\epsilon_1 A_1) + 1 / (A_1 F_{12}) + (1 - \epsilon_2) / (\epsilon_2 A_2)} \quad (82)$$

于是:

$$Q_{12} = \frac{\sigma(T_1^4 - T_2^4)}{(1 - \epsilon_1) / (\epsilon_1 A_1) + 1 / (A_1 F_{12}) + (1 - \epsilon_2) / (\epsilon_2 A_2)} \quad (83)$$

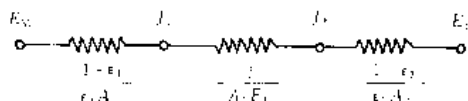


图 22 两个表面间的辐射网络

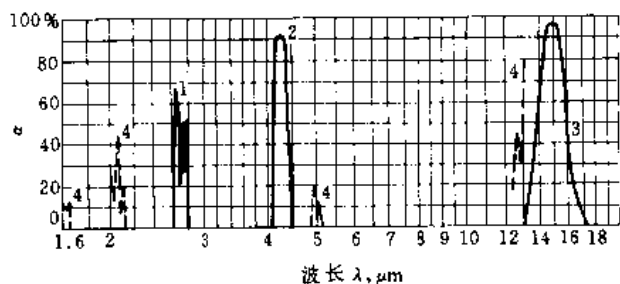
网络法用于求解表面间的辐射换热是一种有效的方法。对于不含有太多表面的简单问题, 网络法可以很容易地求解。当包括很多表面时必须借助于计算机求解, 有关这方面的问题可参见文献 [46]。

6.6. 气体辐射

对于分子结构对称的双原子气体, 例如氢、氧、氮等, 在工业上常见的高温范围内, 实际上并无发射和吸收辐射能的能力, 可以认为是热辐射的透明体。但是, 如二氧化碳、水蒸气、二氧化硫、甲烷和一氧化碳等三原子、多原子以及结构不对称的双原子气体, 一般都具有相当大的辐射能力。当有这类气体出现在换热场合中时, 就要涉及到气体和固体间的辐射换热计算。

气体辐射不同于固体和液体辐射, 它们具有以下两个特点:

其一是气体辐射对波段有选择性, 即一种气体只在某些波段范围内具有辐射能力和吸收能力。通常把这种有辐射能力的波段称为光带。对光带以外的辐射, 该气体可以当作透明体。图 23 表示了二氧化碳的主要光带, 由图可见它们的辐射光谱是不连续的, 所以一般不能把气体作为灰体。

图 23 二氧化碳的吸收率^[47]

1—厚 5cm; 2—3cm; 3—6.3cm; 4—100cm

其二是气体的辐射和吸收是在整个容积中进行的。固体和液体的辐射和吸收都在表面上进行。而气体则不同,当把辐射能投射到气体界面上时,这个能量将在穿过气体层的辐射行程中被气体吸收削弱。另一方面,在气体界面上所感受到的气体辐射应为到达界面上整个容积气体辐射之总和。因此气体的吸收和辐射与气体的形状和体积有关。

当辐射能通过吸收性气体层时,因沿途被气体吸收而衰减。如图 24 所示的体系。辐射强度为 I_{λ} 的单色辐射

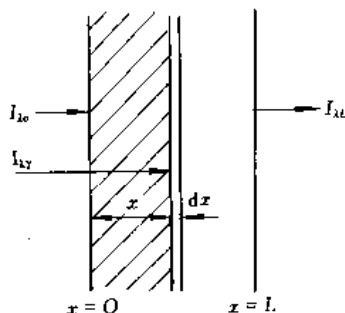


图 24 气体层对辐射的吸收

光投射到厚度为 dx 的气体层上。假定因气体层的吸收作用而导致辐射强度的降低,是同气体层厚度 dx 以及该点的辐射强度成正比。因此

$$dI_{\lambda x} = -k_{\lambda} I_{\lambda x} dx \quad (84)$$

其中 k_{λ} 为单色减弱系数,它取决于气体的种类、密度和波长,将上式积分:

$$\int_{I_{\lambda 0}}^{I_{\lambda L}} \frac{dI_{\lambda x}}{I_{\lambda x}} = - \int_0^L k_{\lambda} dx \quad (85)$$

$$I_{\lambda L} = I_{\lambda 0} e^{-k_{\lambda} L} \quad (86)$$

式 (85) 称为比尔 (Beer) 定律,将此式改写成下述形式

$$\frac{I_{\lambda L}}{I_{\lambda 0}} = e^{-k_{\lambda} L} \quad (87)$$

上式左边所表达的正是厚度为 L 的气体层的单色穿透率 $\tau_{\lambda, L}$, 所以

$$\tau_{\lambda, L} = e^{-k_{\lambda} L} \quad (88)$$

若气体不反射辐射能,即 $\rho_{\lambda L} = 0$, 则

$$\tau_{\lambda L} + \alpha_{\lambda L} = 1$$

于是

$$\alpha_{\lambda L} = 1 - e^{-k_{\lambda} L} \quad (89)$$

当气体层厚度很大时, $\alpha_{\lambda L} = 1$, 这时气体层具有黑体的性质。根据 Kirchhoff 定律 $\epsilon_{\lambda} = \alpha_{\lambda}$, 则气体层的单色发射率为:

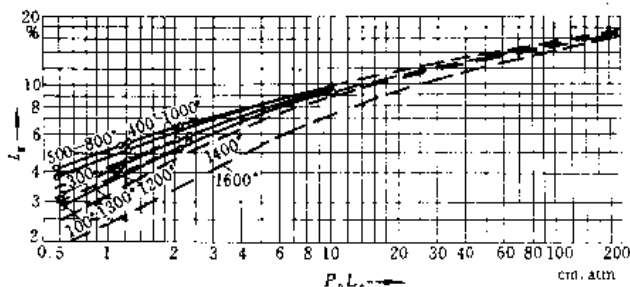
$$\epsilon_{\lambda L} = \alpha_{\lambda, L} = 1 - e^{-k_{\lambda} L} \quad (90)$$

由上式可见,气体的单色发射率是 $k_{\lambda} L$ 的函数,如前所述 k_{λ} 与气体的种类有关,并随波长 λ 而变,若对任一波长而言,它近似地与每单位体积中气体分子的数目,即气体的分压 p_g 成正比。 L 是射线行程的长度,它取决于气体容积形状和尺寸,而且气体容积中不同部位气体发射出的辐射线所经历的路程也是不同的。这就使得问题变得非常复杂。但在半球形气体体积内,从球面到底部中心的射线行程即为半球的半径。为了简化计算,把实践中重要的其他形状简化为等效的半球场。这种等效半径称为平均射程长度 L_e , 表 8 列有若干重要形状的平均射线长度。因为平均射线长度是常数,故可对所有波长上的 ϵ_{λ} 值积分,以最终求得气体的总辐射率 ϵ_g 。很显然 ϵ_g 是气体成分,其热力学状态 (温度 K), 和平均射线长度 L_e 的函数。 ϵ_g 值一般通过实验求得,图 25, 图 26 是二氧化碳和水蒸气分别同空气混合物的总发射率。通过 ϵ_g 就可以得出计算给定气体形状的辐射能力的简单关系式:

$$W = \epsilon_g \sigma T^4 \quad (91)$$

表 8 不同气体形状的平均射线长度

形 状	L_e
球(往表面辐射)	0.65 × 直径
无限长的圆筒(往曲面辐射)	0.95 × 直径
长度等于直径的圆筒 (往底面中心辐射)	0.77 × 直径
两无限大平面(往表面辐射)	1.80 × 平面之间的距离
立方体(往表面辐射)	0.66 × 边长
任意形状(往表面辐射)	≈ 3.6 × (体积/表面积)

图 25 在二氧化碳与氮或空气的混合物中, 二氧化碳的黑度^[49]

L_e 射线长度; P_p — CO_2 的分压力
(总压力为 1atm。虚线表示外推值)
1atm=101.3kPa

有关更详细计算气体辐射的情况可参考 [47, 48]。

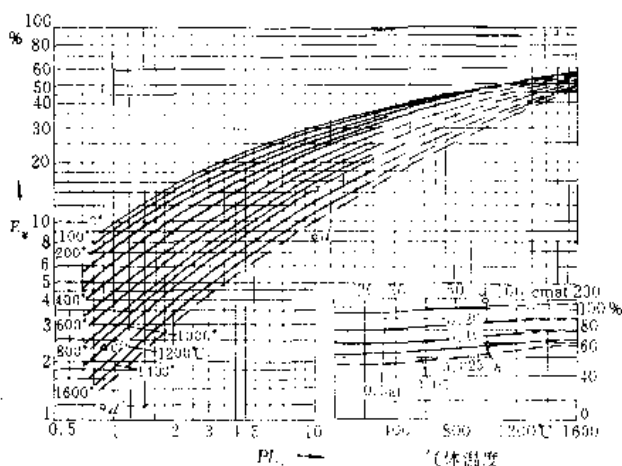


图 26 在水蒸气与氮气或空气的混合物中, 水蒸气的黑度

L_e = 射线长度;

p_v = 水蒸气的分压力

(总压力 P 为 1 atm, 当分压力 p_v 不等于 1 atm 时,

大图中读得的黑度必须乘上小图中读得的 f 值。

虚线表示外推值)

1 atm = 101.3 kPa

参考文献

- [1] Johnstone, R. E., Thring, M. W., Pilot Plants, "Models and Scale Up in Chemical Engineering", p. 63, McGraw Hill Book Co., New York, 1957.
- [2] 王朴宜, 《工程传热传质学》, 363~370 页, 科学出版社, 北京, 1983 年。
- [3] E. R. G. 埃克特, R. M. 德雷克著, 航青译, 《传热传质分析》, 286~298 页, 科学出版社, 北京, 1983 年。
- [4] S. V. 帕坦卡著, 张政译, 《传热和流体力学计算》, 4~9 页, 科学出版社, 北京, 1984 年。
- [5] Taborek, J., Aoki, T., Ritter, R. B., Palen, J. W., Knudsen, J. G., *Chem. Eng. Prog.*, **68**(2), 59(1972).
- [6] "Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Association", 6th ed., New York, 1978.
- [7] Colburn, A. P., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **29**, 174 (1933).
- [8] Sieder, E. N., Tate, G. E., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1429 (1936).
- [9] Greatz, L., *Math. Physik*, **25**, 316~375(1980).
- [10] Eagle, A., Ferguson, R. M., *Proc. Roy. Soc. London*, **A127**, 540(1930).
- [11] Skupinski, E., et al., "Int. J. Heat Mass Transfer", vol. 8, pp. 937~951, 1965.
- [12] Zukauskas, A., in Kakac, S., Shah, R. K., Aung, W. (eds), "Handbook of Single-Phase Convective Heat Transfer", chap. 6, J. Wiley & Sons, New York, 1987.
- [13] Kays, W. M., London, A. L., "Compact Heat Exchangers", 3rd ed., pp. 186~299, McGraw Hill Book Co., New York, 1984.
- [14] Kern, D. Q., "Process Heat Transfer", pp. 210~219, McGraw-Hill Book Co., New York, 1950.
- [15] Colburn, A. P., *Trans. AICHE*, **30**, 187(1933~1934).
- [16] Dukler, A. E., *Chem. Eng. Prog.*, **55**(10), 62(1959).
- [17] Breber, G., et al., "Prediction of Horizontal Tubeside Condensation of Pure Components Using Flow Regime Criteria", *J. Heat Transfer*, **102**, 471~476(1980).
- [18] Shah, M. M., "A General Correlation for Heat Transfer During Film Condensation Inside Pipe", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **22**, 547~556(1979).
- [19] Mueller, A. C., in Schlunder, E. U. (ed.), "Heat Exchanger Design Handbook", section 3, 4, Hemisphere Publishing Co., New York, 1983.
- [20] Marto, P. J., in Kakac, S., Bergles, A. E., et al. (eds), "Two-Phase Flow Heat Exchangers; Therm Hydraulic Fundamental and Design", pp. 211~291, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, 1988.
- [21] Rohsenow, W. M., Hartnett, J. P., Ganic, E. N., (eds), "Handbook of Heat Transfer Fundamentals", 2nd ed., chap. 11, McGraw Hill Book Co., New York, 1985.
- [22] Wallis, G. B., "Flooding Velocities for Air and Water in Vertical Tube", UKAEA Report, No. AEEW R123 1981.
- [23] Beatty, K. O., Katz, D. L., "Condensation of Vapor on Outside Finned Tubes", *Chem. Eng. Prog.*, **44**, 55~70 (1948).
- [24] Baker, O., *Oil Gas J.*, **45**(56), 156(1958).
- [25] Fair, J. R., *Pet. Ref.*, **39**(2), 105(1958).
- [26] 尾花英朗, 《热交换器设计ハンドブック》, pp. 490~538, 1972.
- [27] Tanasawa, "Proc. Sixth Int. Heat Transfer Conf.", 6, p. 393, 1978.
- [28] Blackman, L. C. F., Dewar, M. J. S., Hampson, H., *J. Appl. Chem.*, **7**, 160(1957).
- [29] Frb, R. A., Thelen, E., "Department of Interior Office of Saline Water", R & D Report, 184, 1966.
- [30] Frb, R. A., Thelen, E., "Promoting Permant Dropwise Condensation", *Ind. Eng. Chem.*, **57**(10), 49(1985).
- [31] Topper, L., Baer, E. Y., *Colloid Sci.*, **10**, 225(1955).
- [32] Gao, X. F., Cai, Z. Y., "Heat Transfer Enhancement and Energy Conservation", p. 329, Hemisphere Publishing Co., 1990.
- [33] Zhang, D. C., et al., "Proc. Eighth Int. Heat Transfer Conf.", 4, p. 1677, 1986.
- [34] Mostinski, I. L., *Teploener Getika*, **4**, 66(1963).
- [35] Chen, J. C., "A Correlation for Boiling Heat Transfer to Saturated Fluid in Convective Flow", *Ind. Engng. Chem. Process Design*, **5**, 322(1966).

- [36] Jensen, M. K., in R. K. Shah, et al., (eds), "Heat Transfer Equipment Design", pp. 413~438, Hemisphere Publishing Co., New York, 1988.
- [37] Kandlikar, S. G., "A General Correlation for Saturated Two Phase Flow Boiling Inside Horizontal and Vertical Tube", HTD, vol. 85, ASME, pp. 9~19, 1987.
- [38] Kandlikar, S. G., "An Improved Correlation for Predicting Two Phase Flow Boiling Heat Transfer Coefficient in Horizontal and Vertical Tubes", Book no. H00271, ITT, vol. 27, ASME, pp. 3~10, New York, 1983.
- [39] Shah, M. M., "Improved General Correlation for Critical Heat Flux During Upflow in Uniformly Heated Vertical Tubes", *Heat Fluid Flow*, 8(4), 326~335(1987).
- [40] Jensen, M. K., in Kalac, S. et al. (eds), "Two Phase Flow Heat Exchangers Therm-Hydraulic Fundamentals and Design", pp. 707~746, Kluwer Academic Publ. Dordrecht, The Netherlands, 1988.
- [41] Schrage D. S. Hsu, J. T., Jensen, M. K., "Void Fraction and Two Phase Friction Multipliers in a Horizontal Tube Bundle", *AIChE. Symp. Ser.*, 83(257), 1~8(1987).
- [42] Jensen, M. K., "A Parametric Study of Boiling Heat Transfer in a Tube Bundle", in "Proceeding of the 1987 ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference", 3, pp. 133~138, ASME, New York, 1987.
- [43] Palen, J. W., "Shell and Tube Reboilers", in Schlunder (ed.), "Heat Exchanger Design Handbook", section 3, 6, Hemisphere Publishing Co., New York, 1983.
- [44] Palen, W., Small, W. M., "New Way to Design Kettle and Internal Reboiler", *Hydro Carbon Process*, 43(11), 199~208(1963).
- [45] 杨恩名,《传热学》,252~262页,人民教育出版社,北京,1980年。
- [46] J. P. 霍尔曼著,马庆芳等译,《传热学》,323~329页,人民教育出版社,北京,1980年。
- [47] 同[3],679~720页。
- [48] Siegel, R., Howell, J. R., "Thermal Radiation Heat Transfer", 2nd ed., pp. 597~675, New York, 1981.
- [49] Eckert, "VDI Forschungsh", p. 387, 1937.

remin cailiao

热敏材料 Heat Sensitives 见敏感材料。

resuxing tanxingti

热塑性弹性体 Thermoplastic Elastomers 见橡胶 2. 合成橡胶。

rewendingji

热稳定剂 Heat Stabilizers

周爱雨 山西省化工研究所

1. 概述	529	3.3.1. 通式	537
2. 热降解和稳定化机理	530	3.3.2. 作用机理	537
2.1. PVC的热降解	530	3.3.3. 性能和应用	538
2.2. 热稳定剂的作用机理	531	3.3.4. 生产工艺	540
2.2.1. 中和 HCl	531	3.4. 混合金属稳定剂	542
2.2.2. 取代不稳定的氯原子	532	3.5. 液体复合稳定剂	542
2.2.3. 与 PVC 中不饱和部位反应	532	3.6. 锑稳定剂	543
2.2.4. 防止自动氧化	532	3.7. 非金属稳定剂	544
2.2.5. 碳正离子盐的破坏	532	3.8. 辅助稳定剂	544
2.3. 热稳定剂的协同效应	532	3.8.1. 有机亚磷酸酯	544
3. 类别、特性和应用	533	3.8.2. 环氧化合物	545
3.1. 铅稳定剂	533	3.8.3. 抗氧剂	545
3.1.1. 通式	534	3.8.4. 多元醇	545
3.1.2. 作用机理	534	4. 测试方法	545
3.1.3. 性能和应用	534	4.1. 热稳定性的试验方法	546
3.1.4. 生产工艺	535	4.2. 热稳定剂对加工性能的影响	546
3.2. 金属皂类稳定剂	535	4.3. 电性能测试	546
3.2.1. 通式	535	4.4. 耐候性和光稳定性测试	546
3.2.2. 作用机理	535	5. 市场现状及发展趋势	546
3.2.3. 性能和应用	536	参考文献	549
3.2.4. 生产工艺	536	基本参考文献	550
3.3. 有机锡稳定剂	537		

1. 概述

凡能防止聚合物在热的影响下发生降解的物质皆可称为热稳定剂。它能防止聚合物加工时的热氧分解,也能抑制和延缓聚合物在贮存和使用时的热氧老化。

热稳定剂除少量用于橡胶及其他树脂加工外,主要用于热稳定性问题非常突出的聚氯乙烯(PVC)加工,因此通常所说的热稳定剂专指 PVC 及氯乙烯共聚物使用的热稳定剂,且其选用必须根据加工工艺的需要和最终产品性能的要求来考虑。在 PVC 软制品中,其用量为 2

份左右(按 100 份树脂计),而硬制品则用 3~5 份,所以说热稳定剂的生产必将随着硬制品的增长而得到相应的发展。

理想的热稳定剂应具备如下基本使用条件:

- (1) 热稳定效能高,且具有良好的光稳定性。
- (2) 与 PVC 的相容性好,挥发性小,不升华,不迁移,不喷霜,不易被水、油或溶剂抽出。
- (3) 有适当的润滑性,在压延成型时使制品易从辊筒剥离,不结垢。
- (4) 不与其他助剂反应。不被硫或铜污染。

(5) 不降低制品的电性能及印刷性、高频焊接性和粘合性等二次加工性能。

(6) 无毒, 无臭, 不污染, 可以制得透明制品。

(7) 加工使用方便, 价格低廉。

热稳定剂从研制到工业化生产经历了漫长的岁月。早在 1872 年就已经在实验室合成了 PVC。后来人们发现将 PVC 加热后能形成有用的形态, 但却伴随着发生部分的分解, 聚合物的颜色加深, 物理性能遭到破坏, 难于加工成型, 且释放出大量的 HCl 使热熔聚合物粘附在成型用的金属设备上。在科学家发现某些简单的化学助剂能够最大程度地减少 PVC 的热分解以前, 人们对 PVC 的热加工一直是一筹莫展。

直到 20 世纪 30 年代, 使用某种磷酸酯和邻苯二甲酸酯类化合物来参与生产软质、可成型并可粘接的 PVC 制品在美国获得专利, 并开始工业化生产。该专利将铅白首先成功地用于 PVC 热加工, 解决了 PVC 的热降解。随后金属皂类作为热稳定剂也于 1934 年获得专利^[1]。1936 年美国 V. Yngve 提出可用四烷基锡、羧酸烷基锡作为 PVC 的热稳定剂^[2]。

40 年代发现了钙/锌和钡/镉皂类的协同效应, 它们分别和二芳基、芳烷基亚磷酸酯及环氧油或环氧酯配合使用可代替价昂高效的有机锡热稳定剂。

50 年代费尔斯通 (Firestone) 公司提出了硫醇有机锡应用的专利, 这对进一步发展 PVC 工艺十分重要^[3]。硫基酯锡热稳定剂、含多元醇和含烷基/芳基亚磷酸酯的复合金属皂热稳定剂亦获得了专利。

60~70 年代开发了各种新型的热稳定剂, 且发表了许多关于 PVC 降解和稳定化机理的研究报告和评述。这期间最卓越的成果是研制了食品级辛基锡热稳定剂, 高锡/高效、性能优异的丁基锡热稳定剂, “一包装”式锡热稳定剂, 酯基锡热稳定剂, 无尘铅热稳定剂和以硫为基础的有机热稳定剂以及实现了甲基锡热稳定剂的商品化。

与过去 20 年相比, 80 年代在技术上的进步相对缓慢, 但在环境保护方面却相当活跃。最引人瞩目的新产品是用于 γ 射线辐射 PVC 医疗制品的热稳定剂, 液体钙/锌热稳定剂在美国 FDA 批准的领域方面也取得了进展。还有低挥发性钡/镉热稳定剂, 加工安全的铅热稳定剂。此外, 汽车制造业对用无镉和低雾产品也产生了浓厚的兴趣。

当前人们对安全、健康及环境保护更加重视, 尤其对镉盐致癌危险性给予足够的重视, 目前日本正严格控制该类热稳定剂的应用, 现仅占热稳定剂总量的 3.5% 左右, 已逐渐被有机锡和钙/锌热稳定剂所替代^[4]。

50 年代中期, 随着 PVC 的国产化, 中国开始生产热稳定剂, 品种仅有碱式铅盐和硬脂酸皂类, 热稳定剂的生产改变了中国塑料加工依靠进口热稳定剂的局面。60 年代初期, 由于 300t 级 PVC 装置在多处投产, 热稳定剂的

生产得到了发展, 通用品种的生产技术有所进步, 产品质量检测和标准化工作也开始得到重视。经过 30 多年的开发、研究和生产、应用, 目前热稳定剂已发展成为塑料助剂的第三大类产品^[5]。

2. 热降解和稳定化机理

在分子化学中, 降解通常是指在化学或物理作用下高聚物分子的聚合度降低的过程。热降解则是指聚合物在加工和使用过程中受热而发生的降解和交联。在聚合物热处理期间发生的化学变化可用下述现象表征: 在主链和支链中的化学键断裂, 使聚合物分子量减小并放出低分子气体。典型的分子内反应是环化作用和释放出低分子物。对于线型聚合物, 可以发生分子间交联, 使分子量增大。而聚烯烃类线型聚合物常常降解生成大量的单体。

热降解是塑料在高温下应用最主要的障碍, 为了克服这一问题, 对合成新型聚合物作了大量的探索和试验, 始终没有找到易于加工的耐热聚合物, 为此对聚合物的稳定作用一直受到生产者和用户的极大注意, 尤其是对用途广泛的聚合物如聚乙烯和聚氯乙烯。

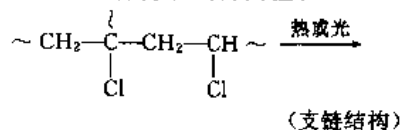
由于原则上不可能防止热降解引起的链断裂, 所以稳定剂的作用是阻止和延缓下一步常常按链式反应进行的过程。因此大多数热降解的稳定剂在正常情况下起着链终止剂的作用, 也就是它们能干扰链增长反应, 而对引发过程是无效的。因为最常见的热损害是按自由基机理发生的氧化过程, 所以很多稳定剂是属于自由基捕获剂类型的^[6]。

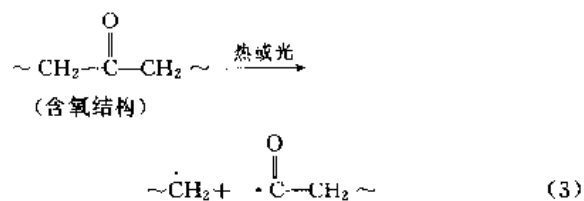
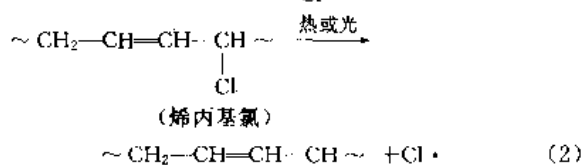
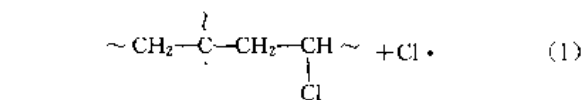
2.1. PVC 的热降解

PVC 树脂有很多优点, 但也有严重的缺点, 主要表现在 PVC 树脂及其制品对降解老化有高度的倾向性。通常在 100℃ 以上或受紫外线辐射, 均会引起聚合物的降解脱出氯化氢, 在氧或空气存在下的降解速度更快。温度愈高、受热时间愈长, 降解现象愈严重。

自 60 年代以来, 人们对 PVC 的热降解进行了大量的研究, 但至今尚未完全弄清其机理。与其他聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯等的热降解不同, 在 PVC 的热降解过程中, 几乎不产生单体, 而是生成大量的氯化氢。对这一现象的解释已提出了不少论述, 如脱氯化氢反应、自由基链式反应, 离子-分子型反应、离子型反应等。目前比较普遍接受的是自由基链式反应机理。

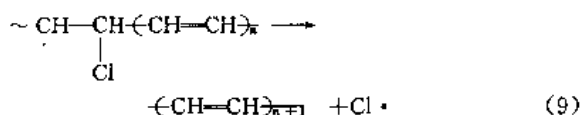
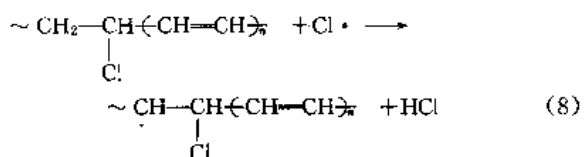
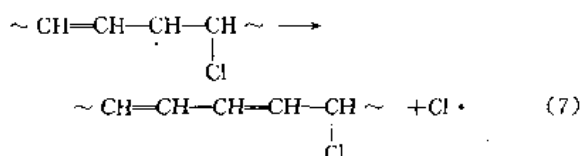
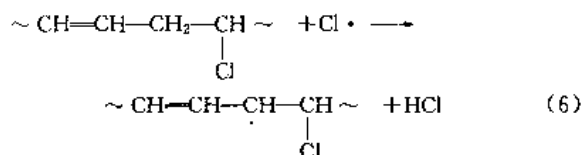
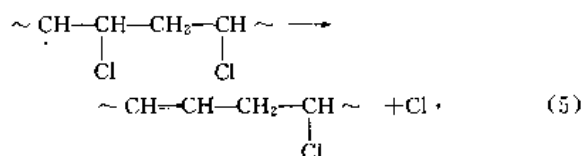
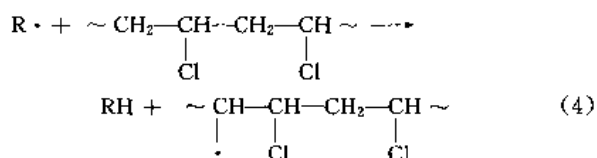
PVC 分子中存在着许多结构上的缺陷, 如双键、支化点、残存的引发剂端基、含氧结构等, 这些薄弱点经热或光的活化很容易形成自由基。





在形成的自由基引发下, PVC 按链式机理发生脱氯化氢降解^[1]。

设 $\text{R} \cdot$ 为树脂原有的或新生的自由基, 则



按上述“拉链式”降解的结果, 使 PVC 主链上产生共轭双键的多烯序列, 这是一种变色结构, 只要共轭双键的数目达 5~7 个时, PVC 开始变色, 超过 10 个时变为黄色。随着氯化氢的不断脱出, 共轭序列不断加长, PVC 的颜色也逐渐加深, 最后成为棕色以至黑色。

热降解中形成的自由基除了参与脱氯化氢反应外,

还可能引起断链和交联等其他破坏反应。PVC 加工中难免要与氧接触, 因此可以发生类似于聚烯烃的自动氧化过程, 造成分子的断裂或交联。此外多烯序列的共聚、双烯加成反应或分子间的氯化氢消除反应都可导致 PVC 分子交联。

关于热降解所脱出的氯化氢是否会加速 PVC 分解的问题, 已有不少研究, 但仍有争论。大多数人认为氯化氢有催化降解的作用, 而且以这一观点构成了解释稳定剂作用机理的基础。

要想提高 PVC 的热稳定性可从两个方面入手, 一是改善合成工艺或通过共聚改性来减少聚合物分子中的薄弱环节, 增加其内在的热稳定性, 但这一方法在经济上和技术上有一定的局限性。再一个方法就是添加热稳定剂, 这是一个比较简便有效的方法。

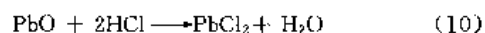
2.2 热稳定剂的作用机理

根据对 PVC 热降解的研究, 要求热稳定剂必须能够防止脱氯化氢反应, 或者至少能阻滞这一反应进行(预防型作用)。另外, 稳定剂应能缩短多烯序列和破坏碳正离子盐(补救型作用)。因此, 稳定作用可分为预防型(其作用是中和 HCl、取代不稳定的氯原子、防止自动氧化)和补救型(其作用是与 PVC 中不饱和部位反应、破坏碳正离子)两种。

2.2.1 中和 HCl

所有热稳定剂的共同特点就是能够将 PVC 热降解脱出的 HCl 吸收掉, 即中和 HCl。这类稳定剂包括铅盐类、有机酸金属皂类、有机锡化合物、环氧化合物、胺类、金属醇盐和酚盐及金属硫醇盐等。其吸收 HCl 的过程如下。

铅盐类:

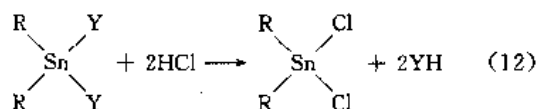


有机酸金属皂类:



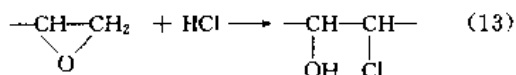
式中 M 为金属, R 为烷基。

有机锡化合物:



式中 R 为甲基、丁基、辛基等烷基和酯基, Y 为含氧或含硫原子的基团(称为阴离子), 通过氧原子或硫原子与锡原子相连接, 主要有月桂酸根、马来酸根及硫醇等。

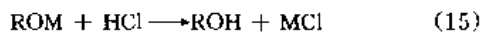
环氧类:



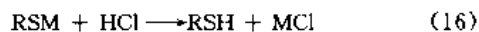
胺类:



醇盐类:

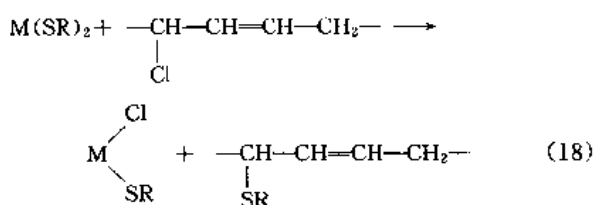
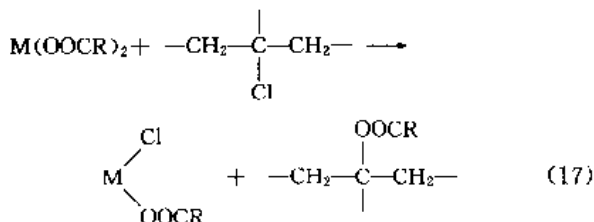


硫醇盐类:



2.2.2. 取代不稳定的氯原子

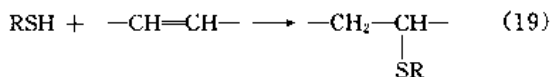
要使 PVC 上不稳定的氯原子对热降解的作用消失,就必须设法以某种稳定剂与不稳定的氯原子发生置换反应,并使之起内稳定作用,使“拉链式”的脱出 HCl 受到控制。例如镉和锌的皂类、羧酸二烷基锡和硫醇锡等,都可以用它们的配位体来置换 PVC 上不稳定的氯原子而使 PVC 稳定化。例如:



其中羧酸盐与硫醇盐也同样能与 HCl 起中和反应。

2.2.3. 与 PVC 中不饱和部位反应

稳定作用的另一个途径是使一种稳定基团与 PVC 大分子中的不饱和双键起反应,例如金属硫醇盐稳定剂与 HCl 反应形成的硫醇能直接加到双键上去形成硫醚基。

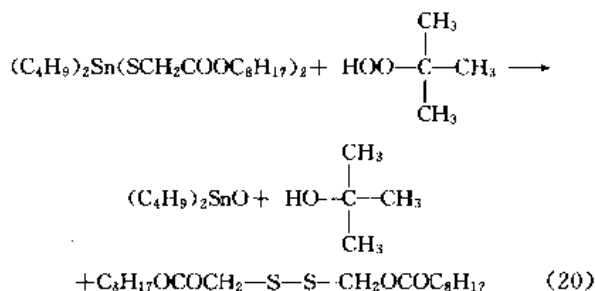


从式(19)可以看出,由于金属硫醇盐能使 PVC 中不饱和和双键打开,已变色的 PVC 发生褪色。所以金属硫醇盐比相同的金属羧酸盐具有更好的稳定效果。

2.2.4. 防止自动氧化

加入酚类抗氧化剂能阻滞脱氯化氢,这是由于抗氧化剂给出的氢原子自由基能与降解的 PVC 大分子自由基偶合,形成不能再与氧反应的物质,显示了抗氧化剂具有热稳

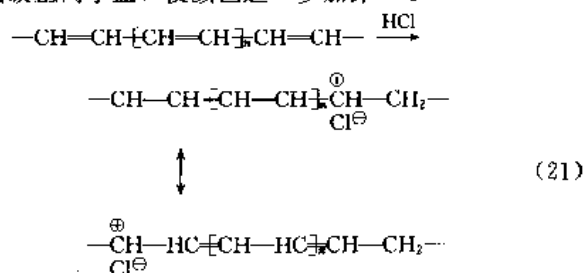
定作用。因此,好的热稳定剂也必须具有抗氧化的性能。以硫醇有机锡和叔丁基过氧化物的模型反应为例加以说明。



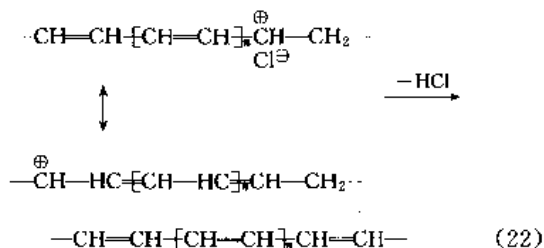
从式(20)可以看出,该反应有二次抗氧化剂效应,即分解氢过氧化物^[8,9]。即使热稳定剂具有被过氧化物分解的性质,但加入酚类抗氧化剂也可通过提供其捕获自由基的活性而起稳定化作用。加入亚磷酸酯对无过氧化物活性的热稳定剂有益处。

2.2.5. 碳正离子盐的破坏

由于长多烯序列有碱的特性,它们能与氯化氢结合,形成碳正离子盐,使颜色进一步加深^[10]。



Schlimper^[11]早已在 1967 年证实,通过反应式(22)除去氯化氢,破坏碳正离子盐,可以使 PVC 变白。反应式如下:



原则上所有能与氯化氢结合的稳定剂或稳定体系都能进行这一反应。

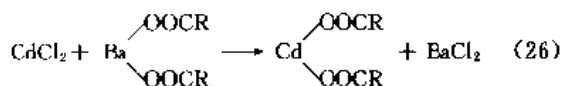
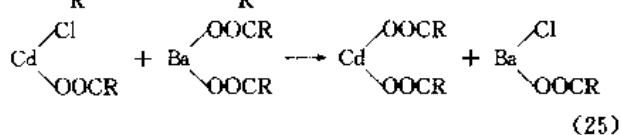
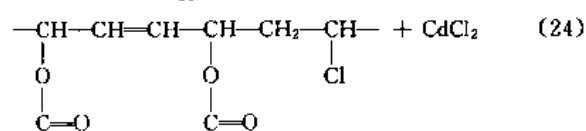
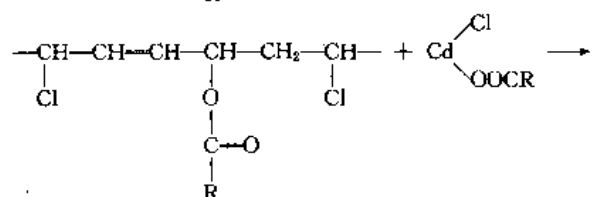
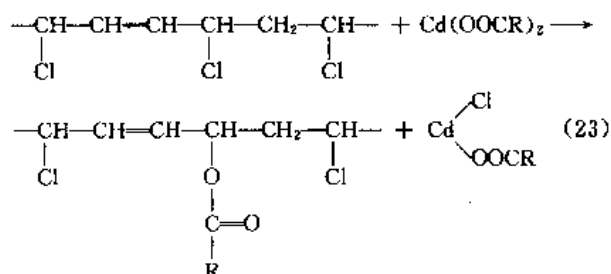
综合目前的研究结果,PVC 热稳定剂具有三种预防型作用和两种补救型作用。硫醇有机锡稳定剂在一种分子中兼有所有这几种作用。其他稳定体系则只有在不同的化合物并用时才能显示出这些作用。

2.3. 热稳定剂的协同效应

热稳定剂的协同效应是指两种或多种热稳定剂并用时其总效果高于各组分单独使用的加合效果。人们在

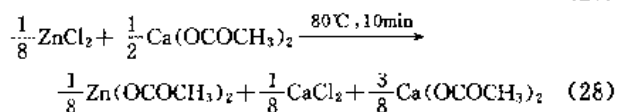
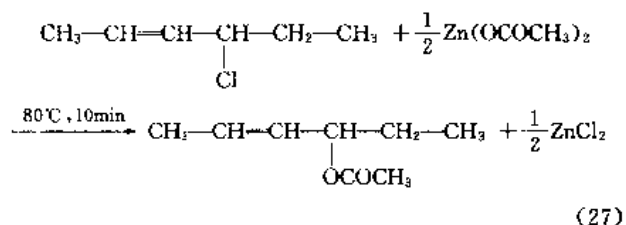
PVC 加工配方实践中,将各种热稳定剂单独或合并使用进行对照,发现某些稳定剂合并使用比单独使用稳定效果特别显著,此现象说明该复合的热稳定剂有协同效应。早在40年代人们就发现了钙/锌皂和钡/镉皂类的协同效应,但对其机理的研究却在60~70年代后才更明朗化。

Braun 和 Hepp^[12]研究了辛酸镉和辛酸钡的协同效应,提出下述反应机理。



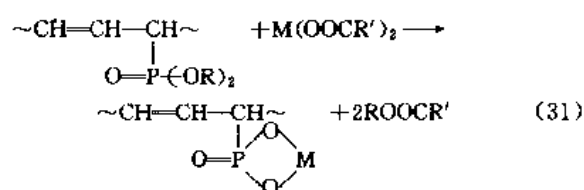
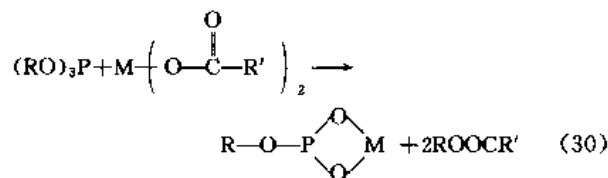
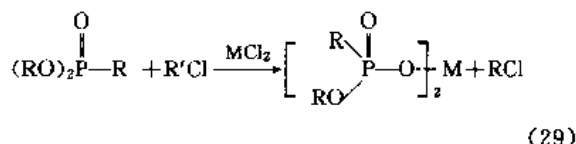
从反应式(23)和(24)可以看出,辛酸镉参与大分子反应,在辛酸钡存在下,按反应式(25)和(26)进行,经过复分解反应,辛酸镉得到再生。

小野冢^[13]通过模型化合物研究了钙/锌皂类的协同效应。他认为钙皂与锌皂并用时,钙皂通过复分解反应,把锌皂与PVC中不稳定氯原子酯化后所生成的氯化锌再生为锌皂。其反应式如下:



关于亚磷酸酯类稳定剂与金属盐类的协同效应,

Тройская^[14]等认为是按下述反应历程进行的:



关于亚磷酸酯类稳定剂与酚类抗氧剂的协同效应,Knapp^[15]解释为:亚磷酸酯作为氯化氢的接受体,在PVC降解过程中与氯化氢反应后生成亚磷酸二烷基酯,它向接受了自由基的酚类抗氧剂提供了氢原子,使酚类抗氧剂得到再生。

关于多元醇和金属盐类的协同效应,Briggs 和 Wood^[16]认为:从PVC脱出的氯化氢,被金属盐类捕捉后成为金属氯化物。多元醇能与这些金属氯化物形成络合物,从而抑制了它对氯化氢的催化作用。

3. 类别、特性和应用

热稳定剂可按化学组成和所起作用分为铅稳定剂、金属皂类稳定剂、有机锡稳定剂、混合金属稳定剂、液体复合稳定剂、锑稳定剂、非金属稳定剂、辅助稳定剂八大类。

3.1. 铅稳定剂

铅化合物是最悠久而效果高的热稳定剂。目前在PVC管材、绝缘电缆料中使用。碱式铅盐是目前应用最广泛的热稳定剂。

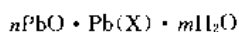
铅稳定剂的优点是:耐热性良好,特别是长期热稳定性良好;电气绝缘性优良;具有白色颜料的性能,覆盖力大,因此耐候性也良好;可作发泡剂的活性剂;价格低廉。

铅稳定剂的缺点是:所得制品不透明;毒性大;有初期着色性;相容性和分散性差;没有润滑性,须与金属皂、硬脂酸等润滑剂并用,容易产生硫化污染。

就耐热性而言,亚硫酸盐>硫酸盐>亚磷酸盐,以碱式亚硫酸铅为最好。就耐候性而言,亚磷酸盐>亚硫酸盐>硫酸盐,二碱式亚磷酸铅耐候性最好。

3.1.1. 通式

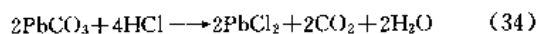
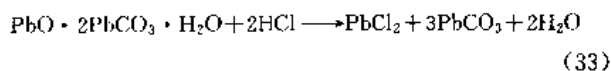
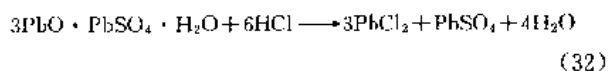
碱式铅盐的通式如下:



式中 $n=1\sim 3$; $m=0, \frac{1}{2}, 1$; X 分别是硫酸根、亚硫酸根、亚磷酸根、苯二甲酸根、马来酸根、硅酸根、硬脂酸根等。此外尚有不属于上述通式的水杨酸铅、碱式碳酸铅(铅白)、硅酸铅/硅胶共沉淀等铅稳定剂。

3.1.2. 作用机理^[17]

铅稳定剂属氯化氢的接受体,能够捕捉 PVC 热降解脱出的氯化氢生成 $PbCl_2$, 而 $PbCl_2$ 没有脱 PVC 中 HCl 的作用,这是铅稳定剂稳定性高的原因。三碱式硫酸铅 [12397 06-7] 和碱式碳酸铅 [1319-46-6] 的稳定化反应式如下:



3.1.3. 性能和应用

常用铅稳定剂的物理性质见表 1。

三碱式硫酸铅为最普遍使用的铅盐稳定剂,耐热性、电绝缘性优良,耐候性尚可,特别适用于高温加工,广泛用于各种不透明硬、软制品及电缆料中,用量一般约

5 份。

碱式亚硫酸铅耐热性、耐候性、加工性都比三碱式硫酸铅优良,适用于高温等苛刻条件下的加工,主要用于硬制品和电缆料。

二碱式亚磷酸铅 [1344-40-7] 耐候性最好,有良好的耐初期着色性,可制得白色制品,但在高温加工时有气泡发生。

二碱式邻苯二甲酸铅 [69011-06-9] 耐热性和耐候性兼优,作为软质 PVC 泡沫塑料的稳定剂特别有效。适用于耐热线、泡沫塑料和增塑糊。

硅酸铅/硅胶共沉淀物的折射率小,在铅盐中是唯一有透明性的产品,但有吸湿性。其性能随着产品中 SiO_2 含量的不同而变化,如 SiO_2 含量增加时,可使透明性、手感和着色稳定性增加,但热稳定性和吸湿性下降。

碱式碳酸铅(铅白)吸收氯化氢的能力强,且价廉,但在高温加工时会有水汽和 CO_2 产生,所以较少应用。

水杨酸铅具有良好的光热稳定性,由于水杨酸基团的影响,具有防止氧化和吸收紫外线的作用。其耐候性不如二碱式亚磷酸铅,耐热性属中等程度,因而较少使用。

三碱式马来酸铅也具有良好的光稳定性,由于含有马来酸和 PbO ,能防止初期着色,还能与 PVC 降解过程中生成的共轭双键起加成反应,从而使 PVC 稳定化。目前主要是作为氯磺化聚乙烯的交联剂和稳定剂使用。

硬脂酸铅、碱式脂肪酸铅润滑性好,常与碱式铅盐并用作为热稳定剂-润滑剂。在环氧化合物和有机亚磷酸酯存在下与镉、钡和钙皂配合使用,可提高组分的熔体流

表 1 常用铅稳定剂的一般性质

名 称	分 子 式	外 观	分子量	密度, g/cm ³	折射率	Pb 含量, %
三碱式硫酸铅	$3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$	白色细粉末	990.9	6.4	2.1	83.6
碱式亚硫酸铅	$nPbO \cdot PbSO_3$	白色细粉末	845	7.5		85.8
二碱式亚磷酸铅	$2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	白色细粉末	742.6	6.1	2.25	83.7
二碱式邻苯二甲酸铅	$2PbO \cdot C_6H_4C_2O_4Pb$	白色细粉末	817.8	4.6	1.99	76.0
三碱式马来酸铅	$3PbO \cdot C_4H_2O_4Pb \cdot H_2O$	黄色细粉末	1008.9	6.0	2.08	82.1
水杨酸铅	$Pb[C_6H_4(OH)CO_2]_2$	白色细粉末	481.4	2.36	1.78	43.0
硅酸铅/硅胶共沉淀	$PbSiO_3 \cdot nSiO_2$	白色粉末	327.2~477	4.1~3.0	1.67~1.58	43~64
碱式硅酸铅	$PbO \cdot 2PbSiO_3 \cdot H_2O$	白色粉末	807.8	5.6~5.8		78.8
碱式碳酸铅(铅白)	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	白色粉末	715.7	6.7~6.9	1.94~2.09	86.8
环烷酸铅	$Pb(C_nH_{2n-1}O_2)_2$	褐色铅状物		1.28		29.5~31.0
硬脂酸铅	$Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	774.1	1.48		27.0~28.0
二碱式硬脂酸铅	$2PbO \cdot Pb(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	1221	2.15	1.60	51.0~52.0

动性,改善材料的初始颜色,在热稳定性和保色性时间方面有高度的协同效应^[18]。

推荐配方如下:

电线和电缆绝缘材料

PVC	100 份
增塑剂	30~60 份
三碱式硫酸铅	2.0~4.0 份
硬脂酸铅	0.5~1.5 份
白垩	20~40 份
硬脂酸或石蜡	0~0.2 份

压力管

PVC	100 份
三碱式硫酸铅	0.5~1.0 份
二碱式硬脂酸铅	0.5~1.0 份
硬脂酸钙	0.2~0.4 份
硬脂酸或石蜡	0.2~0.5 份

3.1.4 生产工艺

碱式铅盐的制法具有共同性,一般都是用氧化铅在醋酸存在下与相应的酸反应制得。在生产过程中表面处理工序很重要,经表面处理过的产品分散性和加工性都得到改善。现以三碱式硫酸铅[12397-06-7]为例说明它们的制法,工艺过程见图 1。

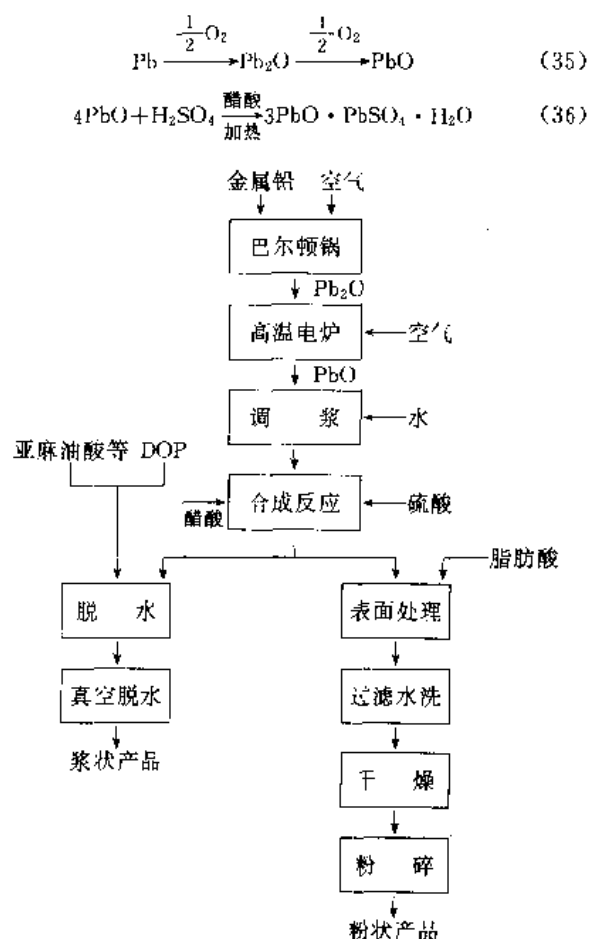


图 1 三碱式硫酸铅生产工艺过程示意图

将金属铅通过巴尔顿锅,在 500℃空气作用下生成次氧化铅,再经预热电炉(400℃)到高温电炉(620℃),进一步氧化成含量≥99.5%的氧化铅(黄丹),装入盛有纯水的黄丹桶中。

将湿黄丹倒入预先放好 $\frac{1}{2}$ 体积纯水的送浆缸中,用搅拌机将浆料搅拌均匀后,再开送浆泵输送到反应锅。补加纯水,使反应锅中固液比例约为 1:2。用蒸汽加热到 40℃时加醋酸(按投料黄丹的 0.5%计)作为催化剂。再升温至 50℃停止加热。接着开始加浓度为 93%的硫酸(量为黄丹的 11%左右),反应 30min,至浆料完全转白为终点。制成的半成品经 120 目过筛、干燥、粉碎即得成品三碱式硫酸铅。

3.2 金属皂类稳定剂

金属皂类大部分为镉、钡、钙、锌、镁的脂肪酸盐,特别是硬脂酸和月桂酸的盐类。其他如苯甲酸、水杨酸、环烷酸、烷基酚等的金属盐类虽然不足“皂”,但习惯上仍把它们和金属皂相提并论。

从静态耐热性来看,硬脂酸铅和硬脂酸镉效果最好。但从动态耐热性来看,则以二碱式硬脂酸铅[56189-09-4]和硬脂酸钡为好。

不同酸根对金属皂类热稳定性的影响也很大,如以镉皂为例,硬脂酸和蓖麻油酸的效果最好;环烷酸与月桂酸次之;苯甲酸、辛酸更次之。

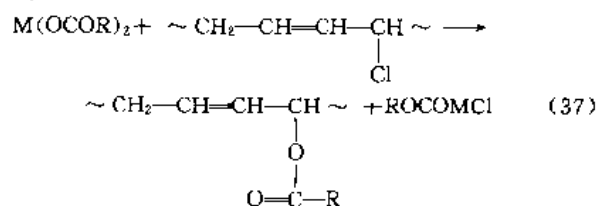
一般地说,脂肪酸根中碳数多的,其热稳定性和加工性都比较好,但与 PVC 的相容性则较差,容易出现喷霜现象,使 PVC 制品的印刷性和热合性下降。另外,被水和溶剂的抽出性也随着碳数的增加而减少。制品的脂肪酸臭味也趋于减少。在碳数相同情况下,分子中含有羟基、环氧基者,虽然稳定性有所提高,但耐水和溶剂的抽出性则有下降的倾向。

3.2.1 通式

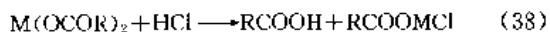
金属皂类可用 $M\{O-C(=O)-R\}_2$ 的通式来表示。式中 M 为镉、钡、钙、锌、镁、锶等;R 为 $C_{17}H_{35}-$ 、 $C_{11}H_{23}-$ 、 $C_{17}H_{32}(OH)-$ 、 $C_nH_{2n-1}OO-$ 、 $C_7H_{15}-$ 等。

3.2.2 作用机理

金属皂类与 PVC 中不稳定氯原子发生酯化反应,从而抑制其脱氯化氢的反应。例如置换烯丙基氯原子的反应如下:



金属皂也可与氯化氢反应,抑制其对 PVC 降解的催化作用,反应分两步进行:



由于酯化作用和中和作用,使得 PVC 稳定化。酯化反应的速度随着金属的不同而异,其顺序大体如下: $Zn > Cd > Pb > Ca > Ba$ 。

3.2.3. 性能和应用

主要金属皂类稳定剂的物理性质见表 2。

金属皂类除用作稳定剂外,还具有润滑剂的作用,广泛地与其他稳定剂配合用于各种软质和硬质品。

金属皂类稳定剂的性能随着金属的种类和酸根的不同而异,大体规律如下:

耐热性 镉、锌皂初期耐热性好;钙、钡、镁、锶皂长期耐热性好;铅皂处于中间。

耐候性 镉、锌、铅、钡、锡皂较好。

加工性 铅、镉皂的润滑性好,但酸根对润滑性也有影响。对同一种金属而言,脂肪族比芳香族的要好,在脂肪族酸根中分子链越长润滑性也越好。钡、钙、镁、锶皂

润滑性差,但凝胶化性能好。

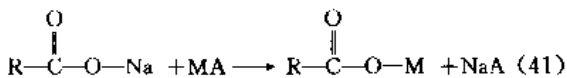
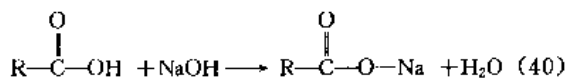
压析性 钡、钙、镁、锶皂容易产生压析现象,而锌、镉、铅则不易出现压析。一般脂肪酸皂的压析性较芳香酸盐大,同时分子链越长的脂肪酸皂压析也越严重,喷霜也越厉害。

铅、镉皂毒性大,有硫化污染。在无毒配方中多用钙、锌皂;在耐硫化污染配方中多用钡、锶皂。

3.2.4. 生产工艺

金属皂类的制法大体上有复分解法和直接法两种。工业上应用最广的是复分解法。

(1) 复分解法 先用脂肪酸与氢氧化钠进行皂化反应制得脂肪酸钠,然后再与相应的水溶性金属盐溶液进行复分解反应而沉淀出脂肪酸的金属皂。



式中 MA 为金属的硝酸盐、硫酸盐或氯化物。

复分解法工艺过程如图 2。

表 2 主要金属皂类稳定剂的物理性质

名 称	分 子 式	外 观	金属含量, %	密度, g/cm ³	熔点, °C	CAS 登录号
硬脂酸镉	$Cd(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	16.5~17.5	1.21~1.28	103~110	[1592-23-0] [557-05-1]
硬脂酸钡	$Ba(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	19.5~20.5	1.23~1.29	>225 分解	
硬脂酸钙	$Ca(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	6.5~7.0	1.03~1.08	148~160	
硬脂酸锌	$Zn(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	10.0~11.0	1.16	117~125	
硬脂酸锶	$Sr(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	13.0~14.0		185~195	
硬脂酸镁	$Mg(C_{17}H_{35}COO)_2$	白色细粉末	4.0~4.5	1.07	108~115	
月桂酸镉	$Cd(C_{11}H_{23}COO)_2$	白色细粉末	21.0~22.5	1.23	94~102	[1592-23-0] [557-05-1]
月桂酸钡	$Ba(C_{11}H_{23}COO)_2$	白色细粉末	25.0~26.0	1.24	>230 分解	
月桂酸钙	$Ca(C_{11}H_{23}COO)_2$	白色细粉末	8.5~9.5	1.04	150~158	
月桂酸锌	$Zn(C_{11}H_{23}COO)_2$	白色细粉末	1.35~1.45	1.12	110~120	
蓖麻油酸镉	$Cd(C_{17}H_{32}OHCOO)_2$	白色粉末	15.5~16.5		96~104	
蓖麻油酸钡	$Ba(C_{17}H_{32}OHCOO)_2$	淡黄白色粉末	18.5~19.5		116~124	
蓖麻油酸钙	$Ca(C_{17}H_{32}OHCOO)_2$	淡黄色粉末	6.0~6.5		74~82	[1592-23-0] [557-05-1]
蓖麻油酸锌	$Zn(C_{17}H_{32}OHCOO)_2$	淡黄白色粉末	9.5~10.5		94~102	
2-乙基己酸镉	$Cd(C_7H_{15}COO)_2$	淡黄褐色粘性固体	27.0~28.0		37~47	
2-乙基己酸钡	$Ba(C_7H_{15}COO)_2$	淡黄色粘性固体	31.5~32.5			
2-乙基己酸锌	$Zn(C_7H_{15}COO)_2$	无色粘稠液体	18.0~19.0	0.89		

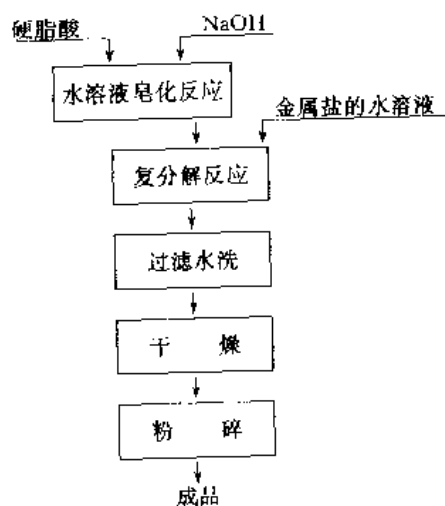


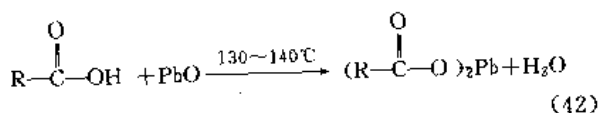
图 2 复分解法工艺过程示意图

以复分解法制硬脂酸锡为例说明复分解法工艺过程的操作方法。

将水及已熔化的硬脂酸投入反应釜内，加热到 78℃，在搅拌下缓缓加入稀碱液，皂化完全，经分析合格后，继续搅拌 15min，使成均匀皂浆备用。

将硫酸锡溶于水后，慢慢加入皂浆内，温度 75~78℃，在搅拌下使所有皂浆均成为硬脂酸锡沉淀，此时的白色粉浆已呈与水分离状态，再搅拌 15min 后经过滤、水洗、滤干，在 90~95℃ 烘干，粉碎，分离杂质后得成品。

(2) 直接法 脂肪酸与相应的金属氧化物熔融反应制得脂肪酸皂。例如：



直接法工艺过程如图 3。

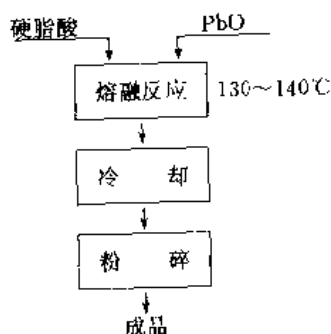


图 3 直接法工艺过程示意图

3.3. 有机锡稳定剂

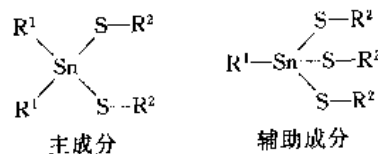
有机锡化合物是高效的热稳定剂，特别适用于要求高度透明性和高度耐热性的硬制品。由于它们常常起到光化学、力化学和生物化学稳定剂、增塑剂等的功能，被

广泛应用并力图以它们代替其他热稳定剂（锑、镉、钙、锌盐，甚至铅盐），但其价格非常昂贵。高昂的价格限制了它们的应用，因此人们力图以低价低锡来代替其他热稳定剂，以适应价格与性能的需要。

有机锡稳定剂在加工时常因相容性差而有渗出倾向，需要专门选择润滑剂，而且在很多情况下析出带异味的挥发产物，使加工造成一定的困难。因此作为商品的锡稳定剂，一般很少使用纯品，大都是添加了稳定化助剂的复合物。

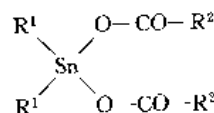
3.3.1. 通式

市场上常常将有机锡稳定剂划分为含硫有机锡和无硫有机锡两大类。含硫有机锡重要产品的通式如下：



式中 R^1 为 $\text{H}_3\text{C}-$ ， $n\text{-C}_4\text{H}_9-$ ， $n\text{-C}_8\text{H}_{17}-$ ， $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}-$ ， $\text{R}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ； R^2 为 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$ ， $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$ ， $-\text{R}$ ，其中 R = 烷基。

工业上具有重要性的无硫有机锡的通式为：

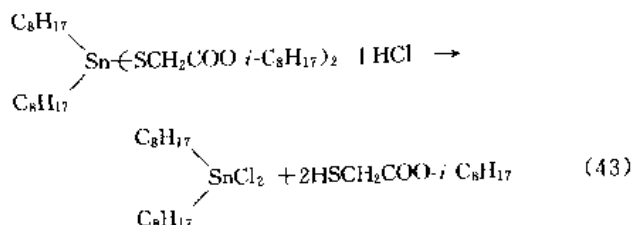


式中 R^1 为 $n\text{-C}_4\text{H}_9-$ ， $n\text{-C}_8\text{H}_{17}-$ 等； R^2 为 烷基， $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$ 等。

3.3.2. 作用机理

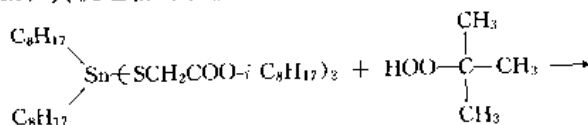
有机锡稳定剂对 PVC 是最有效的热稳定剂，其稳定作用同时包含预防型和补救型，从化学观点看也是最好的热稳定剂。现以二辛基锡双(巯基醋酸异辛酯)为例加以说明。

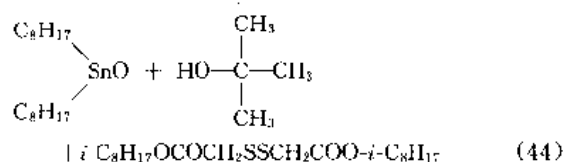
(1) 中和 HCl 反应式如下：



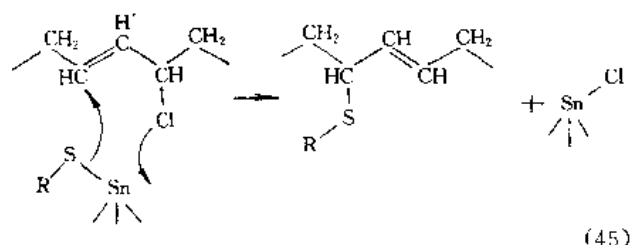
生成的二辛基锡二氯化物本身亦具有稳定化作用。

(2) 防止氧化作用 与酚类抗氧剂一样，减少脱 HCl ，其机理相当于辅助抗氧剂作用，反应式如下：

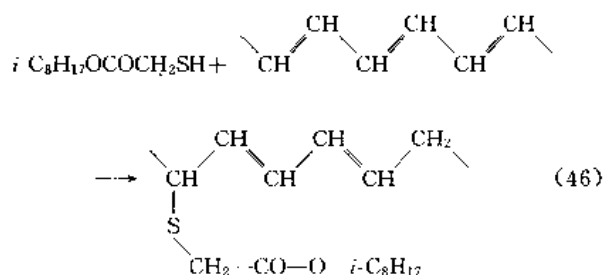




(3) 取代不稳定的氯原子



(4) 与 PVC 中不饱和部位反应(补救型) 在硫醇有机锡与氯化氢反应过程中释放出的巯基化合物,能与双键加成,反应式如下:



反应结果使受热变色的 PVC 经巯基醋酸异辛酯处理后变白。

3.3.3. 性能和应用

目前工业上使用的有机锡稳定剂有月桂酸类、马来酸类和硫醇类,一些重要的商品有机锡稳定剂的物理性质如表 3 所示。

表 3 重要的商品有机锡稳定剂的物理性质

名 称	CAS 登录号	化学结构	外 观	熔 点 ℃	密 度 (20℃) g/cm ³	折 射 率 (20℃)	锡含量 %	加热减量 %
二月桂酸二丁基锡	[77-58-7]	$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{OCOC}_{11}\text{H}_{23} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Sn} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{OCOC}_{11}\text{H}_{23} \end{array} $	淡黄色液体	16~23	1.05 ²⁵	1.468~1.470 ²⁵	18.5~19.5	<1.0
马来酸二丁基锡	[32076-99-6]	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{O}-\text{C}-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Sn} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{O}-\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \end{array} $	白色粉末	108~113			33~34	<4
马来酸二正辛基锡		$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \quad \text{O}-\text{C}-\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Sn} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \quad \text{O}-\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \end{array} $	白色或灰白色粉末	87~105	1.33		25.2~26.6	
月桂酸马来酸二丁基锡	[13239-20-8]	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{O}-\text{C}-\text{C}_{11}\text{H}_{23} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Sn} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{O}-\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \end{array} $	黄色透明液体	<-15	1.12 ²⁵	1.483 ²⁵		1.3
马来酸单丁酯二丁基锡		$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_2 \end{array} $	黄色粘稠液体	凝固点 <0℃	1.26	1.493	20~22	

续表

名 称	CAS 登录号	化 学 结 构	外 观	熔 点 ℃	密 度 (20℃) g/cm ³	折 射 率 (20℃)	锡 含 量 %	加 热 减 量 %
马来酸 单辛酯二 正辛基锡		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{n-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{OC}-\text{CH}=\text{CH} \\ \text{O}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17})_2 \end{array}$	淡黄色 油状液体		1.089~ 1.091	1.4810~ 1.4815	13~14	
十二硫 醇二正丁 基锡	[1185-81-5]	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$	色泽碘 比色 < 4		1.13	1.508	硫含量 17.5~ 18.5	
二硫代 醋酸异辛 酯二丁基 锡	[25168-24-5]	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$	草黄色 液体	< -35	1.075 ±0.1		硫含量 7.6~8.4	
二硫代 醋酸异辛 酯二正辛 基锡	[26401-97-8]	$(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$	淡黄色 液体		1.08 ±0.02	1.499 ±0.002		分解温度 200℃ 左右
二硫代 醋酸异辛 二β-丁氧 基甲酰乙 基锡		$\begin{array}{c} (\text{C}_4\text{H}_9\text{OCOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OCOCH}_2\text{S} \end{array}$	透明准 状液体		1.11~ 1.16 ²⁵	1.503	≥12	

有机锡化合物是高效的热稳定剂,具有高度的透明性,特别是马来酸酯类和硫醇类有机锡是透明性最好的热稳定剂。其耐热性随种类不同而异,月桂酸酯类有初期着色性;马来酸酯类初期着色性小;硫醇类没有初期着色性,而且长期耐热性也好。有机锡稳定剂耐硫化污染,所以在要求耐硫化的纯白色配方中最好使用有机锡类稳定剂。

有机锡稳定剂特别适用于要求高度透明性和耐热性的硬制品。对于硬质透明制品来说,马来酸酯类有机锡的耐候性最好,而硫醇类有机锡效果不好,因此如使用硫醇有机锡,在配方中添加紫外线吸收剂则可使其耐候性进一步提高。

在有机锡稳定剂中,二月桂酸二丁基锡润滑性和加工性都很好,但热稳定性和透明性较差,单独使用有明显的初期着色。因此,在硬质透明制品中常与马来酸盐类和硫醇类有机锡并用,起润滑作用(用量 0.3~1 份)。在软质或半硬透明制品中,可作主稳定剂(用量 1.0~1.5 份),通常与钡/镉皂并用。

马来酸盐类的特点是耐热性和耐候性良好,主要用作 PVC 硬质透明制品的主稳定剂。它能防止初期着色,有高度的色调保持性,但缺乏润滑性,需与润滑剂并用。在软质配方中,由于喷霜严重,所以用量必须在 0.5 份以下,或用二丁基锡月桂酸马来酸盐。粉状的马来酸盐不会降低 PVC 制品的软化点和耐冲击强度。其中聚合的二正辛基锡马来酸盐在美国已被批准作为无毒稳定剂。

硫醇盐具有突出的耐热性和良好的透明性,没有初期着色性,特别适用于硬质透明制品。如使用十二硫醇二丁基锡时,配合物能得到最低的熔融粘度,因此热加工性最好。另外,硫醇盐能改善由于使用抗静电剂所造成的耐热性降低的缺点。喷霜和失透现象也较少。其中双硫基醋酸异辛酯二正辛基锡已被批准作为无毒稳定剂使用。但硫醇盐有机锡价昂,耐候性比其他有机锡差,不能和铅、镉稳定剂并用(会形成黑色的硫化物,污染制品),且臭味也较强,这是不足之处。

典型的硫醇类有机锡稳定剂及其中间体的急性经口毒性(LD₅₀)数据如表 4 所示,可根据不同用途和要求来选用。

表 4 有机锡及其中间体急性经口毒性(LD₅₀)值^[18],mg/kg

化合物 类型	R	有机锡中间体 (X=Cl)	有机锡稳定剂 (X=—SCH ₂ COOC ₈ H ₁₇)
R ₃ SnX ₃	甲基	1370	920
	丁基	2300	1063
	辛基	3800	3400
R ₂ SnX ₂	甲基	74~237	1210
	丁基	112~219	510
	辛基	7000	1975
	β-甲氧甲酰乙基	2350	12000
R ₃ SnX	甲基	9.2~20	20
	丁基	122~349	1350
	辛基	29200	26550
	β-甲氧甲酰乙基	3000	

推荐配方如下:

室外用透明片材

PVC	100.0 份
硫醇丁基锡	2.0~2.5 份
脂肪醇	0.5~0.8 份
脂肪酸酯	0.5~0.8 份
聚乙烯蜡	0.1~0.2 份
加工助剂	1.0~2.0 份
紫外线吸收剂 (苯并三唑型)	0.3~0.5 份

异型窗材

PVC	100.0 份
冲击改性剂	6.0~12.0 份
改性的马来酸锡	2.0~2.5 份
石蜡	0.6~1.2 份
氯化聚乙烯蜡	0.6~1.2 份
抗氧剂	0.1 份
紫外线吸收剂	0.2~0.4 份
二氧化钛	2.0~4.0 份
白垩	10.0 份

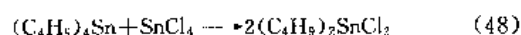
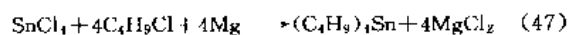
食品包装瓶

PVC	100.0 份
加工助剂	0.5~1.0 份
硫醇甲基锡或辛基锡	1.0~1.5 份
润滑剂	0.5~1.5 份
冲击改性剂	5.0~10.0 份

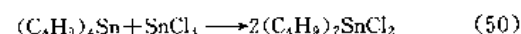
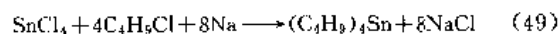
3.3.4. 生产工艺

烷基锡化合物的工业生产方法有格氏法、武兹法、烷基铝法、直接法四条路线。

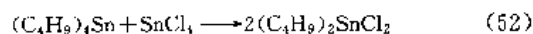
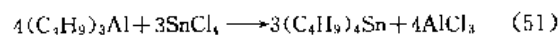
格氏法反应式如下:



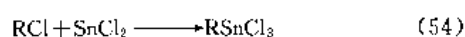
武兹法反应式如下:



烷基铝法反应式如下:



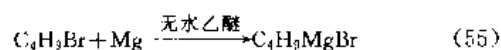
直接法反应式如下:



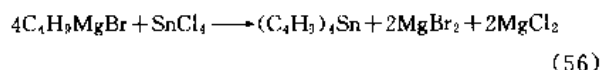
现以二月桂酸二丁基锡为例说明其制法。

(1) 格氏法

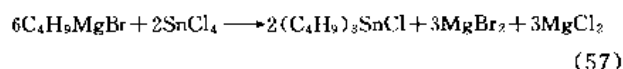
a. 格氏反应



b. 四丁基锡的合成

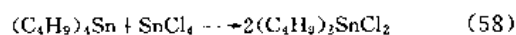


副反应

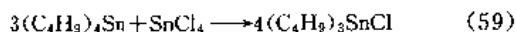


副产物 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ 可以通过溶剂萃取而除尽。

c. 歧化反应

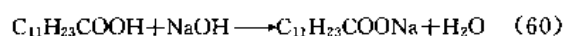


副反应

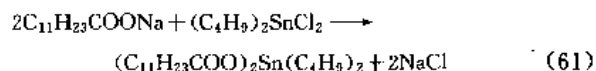


少量副产物 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ 可以通过减压蒸馏将其分离。

d. 月桂酸钠反应



e. 二月桂酸二丁基锡的合成反应



格氏法工艺过程如图4。

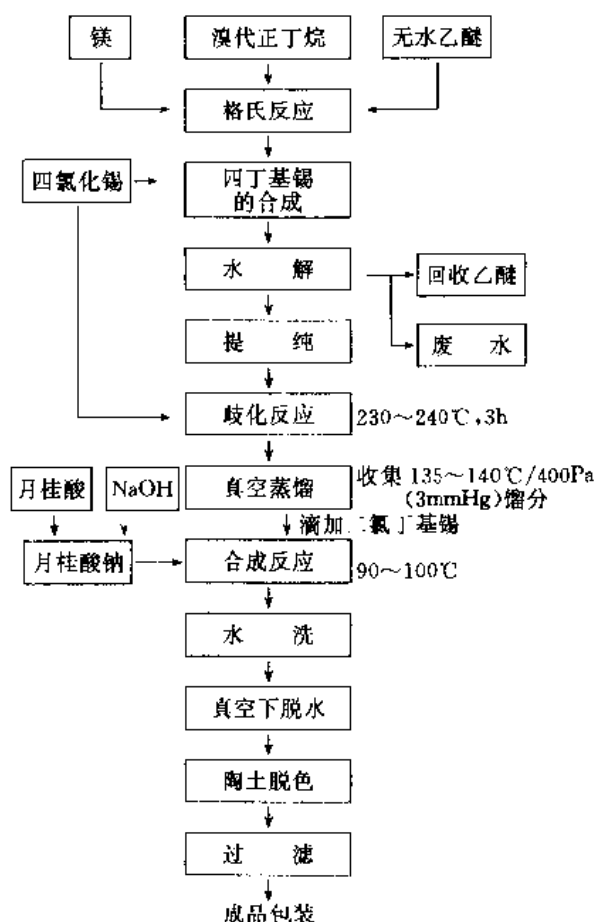
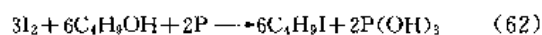


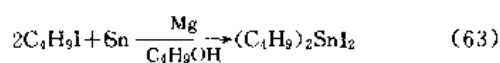
图4 格氏法工艺过程示意图

(2) 直接法中的碘法

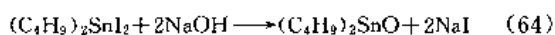
a. 碘丁烷的合成



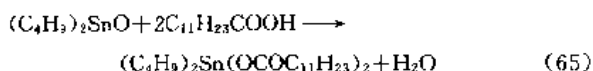
b. 锡化反应



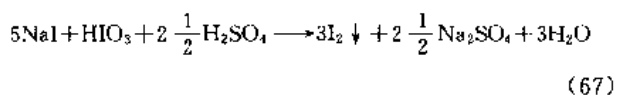
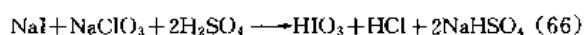
c. 水解反应



d. 二月桂酸二丁基锡的合成反应

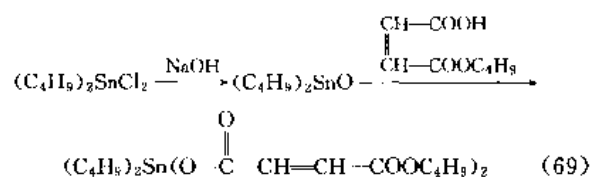
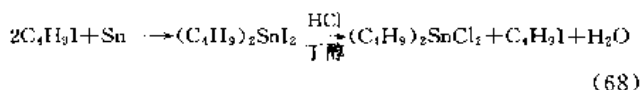


e. 碘的回收



碘法工艺过程如图 5。

旧的工艺 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnI}_2$ 直接水解时, 副产品多, 不易过滤, 而且碘的回收工艺复杂, 碘损失也多, 所以发展了下述的改良工艺。



将 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnI}_2$ 先与氯化氢在丁醇中作用制得 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$, 碘成为碘丁烷, 可定量回收, 两步可在同一反应釜中进行, 分离方便, 并且改革了过滤工艺。另外旧的工艺中 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ 中含有碘杂质, 要把它重新转化成 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ 需重蒸纯化, 而新的工艺则不存在这一问题。

总的来说, 格氏法以欧美国家较多采用, 武兹法在美国与德国已实现工业化生产。烷基铝法制辛基锡在德国也被采用。直接法中的碘法在日本被广泛应用。格氏法的优点在于能随意控制产品的组成, 但步骤多, 而且由于格氏反应为放热反应, 且溶剂沸点甚低, 故必须谨慎控制温度和反应速度, 以免发生爆炸。碘法虽然步骤较格氏法少, 但必须进行碘的回收。两法共同的问题在于金属镁、碘以及原料金属锡的价格都较高, 以致于有机锡的价格随之而变得昂贵。近年来, 直接法尤其是不用碘化物的合

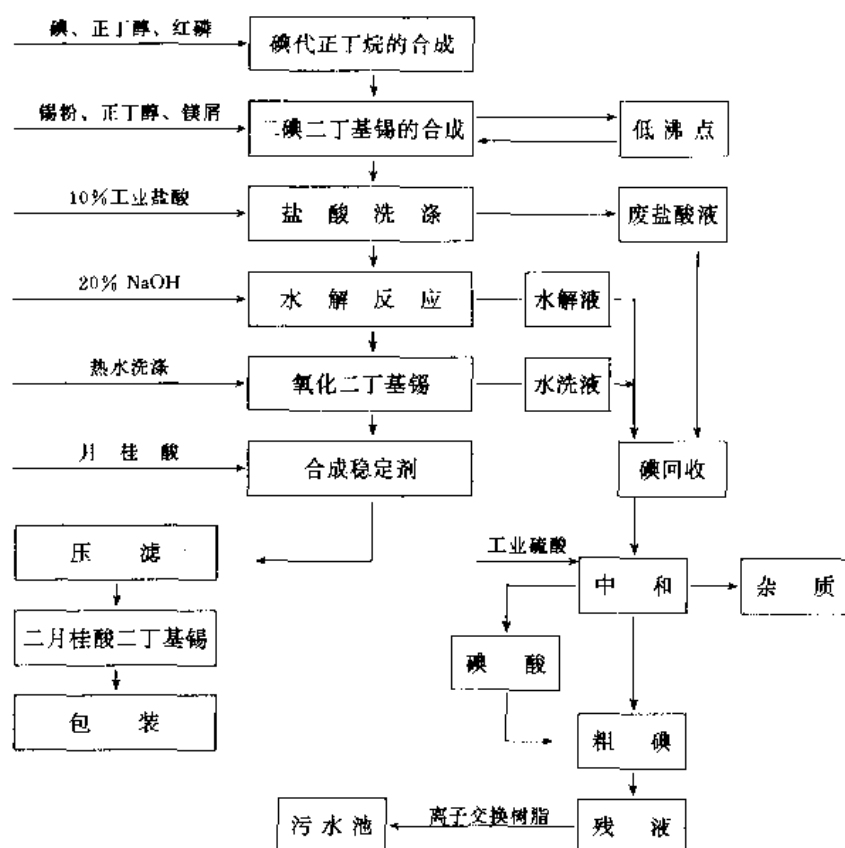
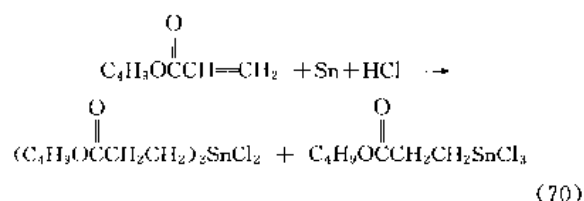


图 5 碘法工艺过程示意图

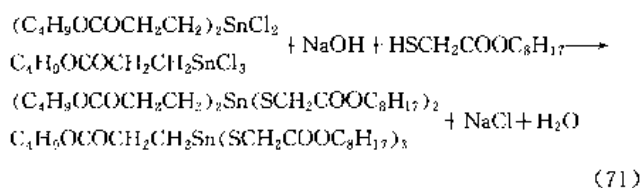
成方法受到了极大的关注。

(3) 酯基锡的合成方法 70 年代初由荷兰 Akzo 公司^[20,21]开发的含硫酯基锡稳定剂目前已商品化。它通常是由 85% 以上的 $(\text{ROCOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$ 和 15% 以下的 $\text{ROCOCH}_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_3$ 组成。它以全新的合成工艺先合成酯基锡二氯化物和三氯化物,然后再与巯基醋酸异辛酯反应合成酯基锡稳定剂。该合成路线新颖,中间体生产无毒,反应条件温和,在常温常压下获得高的收率。现以二硫代醋酸异辛酯二-β-丁氧基甲酰乙基锡为例说明其制法。

a. 氯化反应 以丙烯酸丁酯、锡粉和氯化氢为原料合成中间体二氯化物和三氯化物。



b. 合成反应 酯基锡氯化物与 NaOH 溶液、巯基醋酸异辛酯反应得产品。



酯基锡工艺过程如图 6 所示。

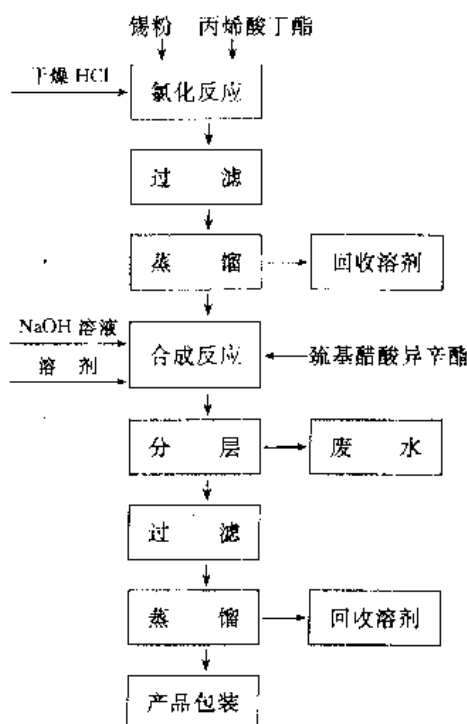


图 6 酯基锡生产工艺过程示意图

3.4. 混合金属稳定剂

混合金属盐是稳定剂中的一大类,主要是由两种或两种以上有机金属盐加上某些经选择的纯有机物所组成的复合物。作为稳定剂,它不但在使用数量上而且在配方和应用的多样性上都属于首位。它们非常适合于用户配料用,所以是目前最通用的一类稳定剂。它们可以以液体、糊剂或粉末体的形式完全配好并预混好的“单包装”方式出售,也可以单组分购买,然后按比例或配方需要分别加入到 PVC 配料中。

由于协同效应之故,该类稳定剂价廉,效能高,可当主稳定剂使用。但它和其他类型稳定剂不同,在组成上变化相当大,不仅供应厂商之间不同,就是消费者之间使用也不同,甚至于在同一加工厂家各种设备上,尽管稳定剂来源也相同,并且生产相同的或很相近的制品,而所用的稳定剂配方仍常常稍微有所不同。

混合金属盐中以钡/镉、钡/镉/锌、钡/锌、钙/锌、钙/锌/锡、钙/镁/锌/锡等稳定剂较通用,锶/锌、镁/锌、钾/锌、钾/镉/锌、钾/镉/钡等往往用于特殊的用途中。

混合金属盐难于用固定的通式来表示,一般是将一定比例、有协同作用的碱金属或碱土金属和重金属盐为基础作为主稳定剂,再加上一定比例的辅助稳定剂复配而成。和钡/镉、钡/镉/锌、钙/锌、钡/锌等上述所提到的混合金属盐相复合的有亚磷酸酯类、环氧化合物类、多元醇类、抗氧剂等纯有机物。

其作用机理见 2.3。

由于混合金属盐的配制是由各生产厂商根据其专利权所定,一般都不透露其确切的组分。阴离子配位基的选择要考虑到使用效果、供应情况和价格。

混合金属盐稳定剂适用性很广泛,镉含量在 10% 以上的钡/镉粉料能提供很好的热稳定性,主要用于硬质 PVC,尤其是用于建筑部门的着色型材和片材,不能用于生产高透明的硬质 PVC。镉含量低于 10% 的钡/镉粉料适用于软质 PVC。钡/锌稳定剂主要用于增塑 PVC 的压延和增塑糊的加工,钙/锌稳定剂则用于要求无毒的食品包装、玩具和输血管等应用方面。

混合金属稳定剂是由两种或两种以上金属皂类和有机辅助稳定剂复配而成,金属皂类生产工艺详见 3.2.4。

3.5. 液体复合稳定剂

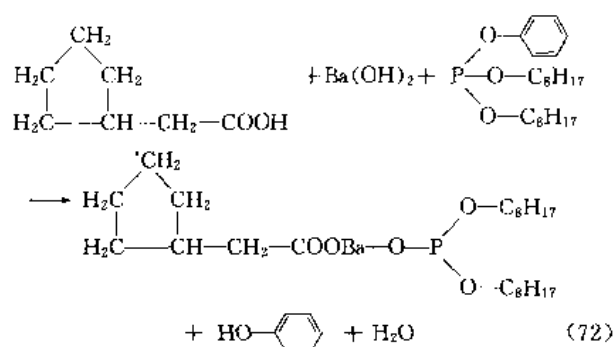
液体复合稳定剂是有机金属盐类、亚磷酸酯、多元醇、抗氧剂和溶剂等多组分的复合物。其中,金属盐类是复合稳定剂的主体成分。按金属配合划分为钡/镉/锌(通用型),钡/锌(耐硫化污染型),钙/锌(无毒型)以及钙/锡和钡/锡复合物等类型。有机酸的种类包括辛酸、油酸[112-80-1]、环烷酸[1388-24-5]、合成脂肪酸、树脂

酸、苯甲酸 [65-85-0]、水杨酸、苯酚、烷基酚、亚磷酸等。亚磷酸酯为：亚磷酸三苯酯 [101-02-0]、亚磷酸一苯一异辛酯、亚磷酸三异辛酯、三壬基苯基亚磷酸酯 [26523-78-4] 等。抗氧化剂习惯用双酚 A [80-05-7] 等。溶剂一般可用矿物油、高级醇、液体石蜡或增塑剂等。由于各生产厂家采用的原料和制造方法不同，所以液体复合稳定剂的组成、性能和用途存在较大的差异。

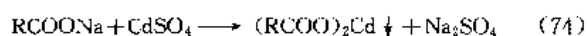
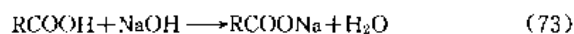
液体复合稳定剂与金属皂类相比，与树脂和增塑剂的相容性好，透明性好，不易析出，用量较少，使用方便。用于软质透明制品比用有机锡稳定剂便宜，没有初期着色，耐候性好。用于增塑糊粘度稳定性高。液体复合稳定剂的主要缺点是润滑性较差（需与金属皂类或硬脂酸等并用），会使制品的软化点降低，长期贮存会变质等。液体复合稳定剂主要用于软质制品。

以环烷酸型液体钡/镉/锌^[22]为例说明其制法。

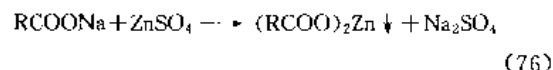
(1) 非对称型环烷酸钡制备



(2) C₇₋₉酸镉的制备



(3) C₇₋₉酸锌的制备



环烷酸型液体钡/镉/锌工艺过程如图 7 所示。

3.6 锑稳定剂

锑稳定剂是近年来新增添的一类稳定剂，开发于 1950 年，用作录音带稳定剂。由于锑稳定剂暴露于紫外线照射产生褐黑色反应，所以不适用于耐候性的 PVC 配方。

锑稳定剂通常是由三氧化锑或三氯化锑与硫醇盐反应制得的。商品化的产品是三（十二硫醇）锑 [6939-83-9] $\text{Sb}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3$ 和三巯基醋酸异辛酯锑 [27288-44-4] $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_3$ ^[23,24]。尤其是 $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_3$ 被推荐作为烷基硫醇锡或巯基醋酸异辛酯烷基锡较为便宜而又等效的替代物。在相同的温度时它和有机锡一样可提供良好的色泽稳定性和较低的熔融粘度，但它和 HCl 反应后生成桔黄色的 SbS_3 ，使制品着色，其透明性亦不如有机锡，再加上不耐光老化，所以从市场形势看有被淘汰的可能，但因其价廉，人们都在着手研究改善其缺点，使之能扩大应用领域，尤其是有有机锡价格不断上涨时发展锑稳定剂有利。

美国 Synthetic Products Co. 报道了两个牌号：Synpron 1034 和 Synpron 1027，后者较前者效率提高 15~30%，均系液体的巯基酯锑，有轻微硫醇味，两个产品已经美国（环境）卫生基金会（NSF）批准可作为无毒稳定剂用于饮水管材方面（其毒性与标准的二辛基锡相似），最高使用量分别为 0.4 份和 0.3 份。在双螺杆挤出工艺

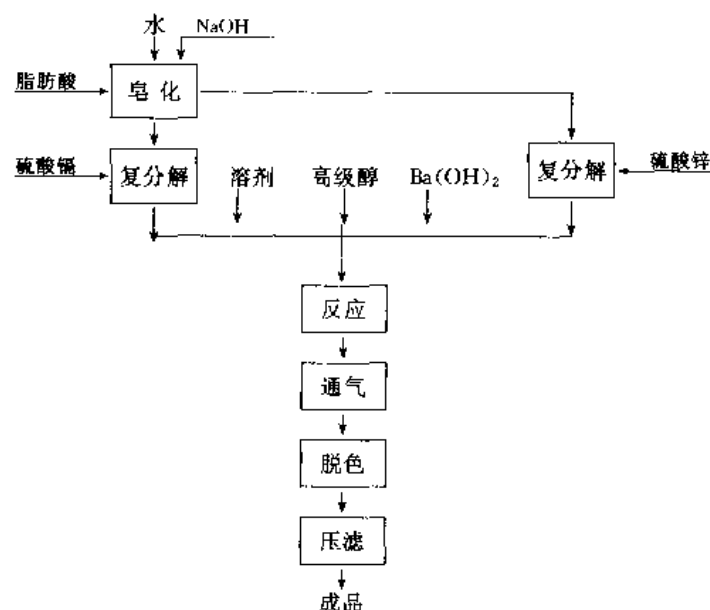


图 7 环烷酸型液体钡/镉/锌工艺过程示意图

中有很好的防止早期着色和长期热稳定性,在与硬脂酸钙 [1592-23-0] 并用时效果尤为突出。其成本比甲基锡和丁基锡都低得多。1979 年 3 月该公司宣布允许费罗公司和阿卡斯公司使用它的技术制造和销售锡稳定剂。费罗公司的商品牌号 TC-1514、TC-1057。阿卡斯公司的商品牌号为 Mark 2115 和 Mark 2115A。为扩大应用范围,阿卡斯公司又开发了一种新的液体锡稳定剂,商品牌号为 Mark 9000,是一种不需要添加润滑剂的巯基醋酸酯类稳定剂,它是专为单螺杆挤出和厚壁管材以及大口径管材而开发的。具有卓越的防止初期着色性,据说可以和甲基锡相媲美。

Thermolite 160、170 是 M & T Chemicals Inc. 开发的锡稳定剂,据称已经得到 NSF 的批准,用于饮水管材方面,适用于双螺杆挤出,用量为 0.4 份。

3.7. 非金属稳定剂

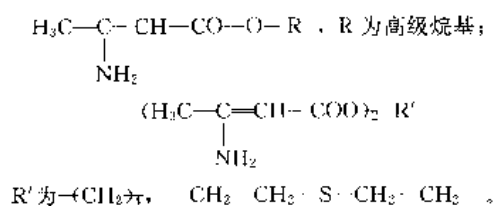
非金属稳定剂主要是指起主稳定剂作用的纯有机化合物。早在 1940 年,脲的衍生物如二苯基硫脲 [3898-06-6] 被推荐用于稳定 PVC。几乎所有的非金属稳定剂都是以低碱性为其特点的含氮化合物。

很多年以前,一些欧洲国家即已使用有机化合物作为 PVC 的主稳定剂。当时应用最广的是二苯基硫脲 [3898-06-6] 和 α -苯基吡啶 [948-65-2],多用在含有大量碳酸钠的碱性乳液聚合的 PVC 中。随着欧洲悬浮聚合法 PVC 的出现,就很少使用二苯基硫脲和 α -苯基吡啶,而在美国,这些物质从未工业化。

近年来,由于铅、镉等金属稳定剂的毒性和污染问题比较严重,所以有机稳定剂又重新引起人们的重视,力图研究出高效无毒的新品种。至今人们已经研究和尝试了数以万计的有机化合物(大都是含氮、硫、磷等元素的有机化合物),但还没有出现在综合性能方面能和金属稳定剂(或有机金属稳定剂)相比拟的可作为主稳定剂使用的高效品种,而且它们的价格也比金属稳定剂高^[25]。

二苯基硫脲、 α -苯基吡啶都用在乳液聚合的 PVC 中。与钙/锌、钡/锌稳定剂有协同作用,和它们并用可提高光、热稳定性,但二苯基硫脲不能与铅、镉稳定剂并用,因为会造成制品着色。它们多用于填充石棉的瓦楞板和地板料中。

研究与开发较多的是 β -氨基巴豆酸类,最重要的化合物具有如下结构:

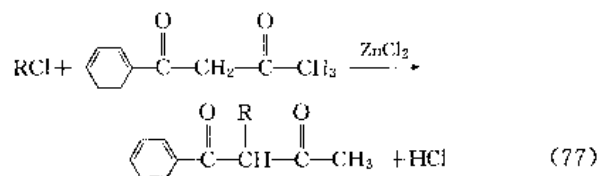


β -氨基巴豆酸酯类单独使用有很好的耐热性,与钙/

锌稳定剂协同使用可以显著地改善初期着色性。目前工业生产的双(β -氨基巴豆酸)硫代二甘醇酯(Advastab A-70) ($\text{CH}_3-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$)₂, 其 LD₅₀ 值 > 6000mg/kg, 在德国、法国、英国都被批准作为食品级无毒稳定剂使用^[26]。

其他有机化合物如原甲酸酯、原苯甲酸酯类亦有许多专利报道^[27~31],其具有很强的吸收氯化氢的作用,作为 PVC 稳定剂能延缓树脂在高温下的热分解,初期热稳定性和防止变色作用都很显著,只是耐候性较差。

此外,尚有 β -二酮类^[17]稳定剂,它是较新的一类稳定剂。有专利提出把硬脂酰苯甲酰甲烷与钙/锌复合盐并用。最常用的是苯甲酰丙酮,它对防止初期着色有效,由于 C-烷基化置换烯丙基氯,使其侧多烯烃链中断、变短。反应式如下:



R 为己烯基时是典型的化合物, C 烷基化仅在 ZnCl₂ 存在下发生。另外,在 180℃ 聚合物精炼时,苯甲酰丙酮能接枝在聚合物上。当苯甲酰丙酮/Ca Zn 之比为 0.5~2 时,因具有促进 PVC 脱 HCl 和金属氯化物积蓄的倾向,有可能缩短碳化时间,因此属短效稳定剂。

3.8. 辅助稳定剂

辅助稳定剂本身不具有热稳定作用,但它能改进热稳定体系的效能。属于此类的有:有机亚磷酸酯类、环氧化合物、抗氧化剂、多元醇等。

3.8.1. 有机亚磷酸酯

有机亚磷酸酯是过氧化物分解剂,在聚烯烃、ABS、聚酯和合成橡胶中广泛用作辅助抗氧化剂,而在 PVC 中则作为螯合剂使用。当与金属稳定剂并用时能螯合金属离子,防止金属氯化物的催化降解作用,从而提高了配合物的耐热性和耐候性,保持了透明性。

亚磷酸酯的种类很多,包括三芳基酯、三烷基酯、三(烷基芳基)酯、烷基芳基混合酯、三硫代烷基酯和双亚磷酸酯以及聚合型亚磷酸酯等。一些常用的亚磷酸酯的性质示于表 5。

亚磷酸酯广泛添加于液体复合稳定剂,一般添加量为 10~30%。亚磷酸酯主要用于农业薄膜、人造革等软质制品中,用量 0.3~1.0 份。在硬质制品中主要用于瓦楞板,用量为 0.3~0.5 份。为了得到良好的协同效果,往往都和环氧化合物并用。

表 5 一些亚磷酸酯的物理性质

名 称	分 子 式	磷含量, %	熔点, °C	密度 (25°C) g/cm ³	折射率 n_D^{25}
亚磷酸三苯酯	$\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \right)_3\text{P}$	10.0	22~25	1.184	1.189
亚磷酸二苯基癸基酯	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O} \left(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \right)_2\text{P}$	8.3	18	1.022	1.516
亚磷酸一苯二癸酯	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O})_2 \left(\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \right)\text{P}$	7.1	<0	0.939	1.479
亚磷酸三癸酯	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O})_3\text{P}$	6.2	<0	0.890	1.456
亚磷酸三辛酯	$(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{P}$	7.4		0.901	1.453
亚磷酸三(十二烷基酯)	$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_3\text{P}$	5.2	<10	0.866	1.456
亚磷酸三(十八烷基酯)	$(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O})_3\text{P}$	3.7	45~47	0.940	
亚磷酸三(壬基苯酯)	$\left(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \right)_3\text{P}$	4.5	<-5	0.990	1.589
硫代亚磷酸三(十二烷基酯)	$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_3\text{P}$	4.9	20	0.916	1.505

表 6 环氧化合物的物理性质

名 称	CAS 登录号	分子量	密 度 g/cm ³	折射率 n_D^{25}	粘 度 (25°C) Pa·s	闪点 °C	环氧值 %	凝固点 °C
环氧大豆油	[8013-07-8]	约 1000	0.996	1.4720	0.430	315	6.8	2
环氧硬脂酸丁酯	[106-83 2]	约 350	0.910	1.4520	0.0183	206	3.9	-3
环氧硬脂酸辛酯	[11087-88-0]	约 410	0.899	1.4537	0.022	265	3.5	-5
环氧四氢邻苯二甲酸 二(2-乙基己酯)	[73597-18-9]	410	1.007	1.4656	0.118	217	3.5	<-30

3.8.2. 环氧化合物

作为稳定剂使用的环氧化合物有增塑剂型和树脂型两大类。增塑剂型主要有环氧大豆油、环氧硬脂酸酯、环氧四氢邻苯二甲酸酯和缩水甘油醚等。其性质见表 6。

树脂型的环氧化合物主要是环氧氯丙烷双酚 A 型环氧树脂, 分子量约 350~400。用于农膜, 不渗出, 不吸尘, 对提高热老化性能有显著作用。

环氧化合物单独作为稳定剂使用时, 其耐热性、耐候性一般都不好。它们与金属稳定剂并用有良好的协同作用。特别是与钡/镉/锌复合稳定剂并用效果最为突出。在软制品中常与钡/镉/锌、钡/锌、镉/钡/铅复合稳定剂或金属皂配合使用, 用量 0.5~2 份(增塑剂型)或 0.5 份以下(树脂型), 当与钙/锌配合时用量为 3~5 份。在硬制品中主要与铅/钡/镉配合用于瓦楞板, 用量 0.5~1 份, 以改善耐候性。

3.8.3. 抗 氧 剂

作为热稳定应当也有抗氧化的效能, 这一性质在含

硫有机锡稳定剂中只是内在的。热稳定剂和亚磷酸酯并用通常在一定程度上起抗氧化作用, 加入酚类抗氧剂可使效能大大提高。绝大多数商品稳定剂已含有抗氧剂, 尤其是在复合稳定体系中常常加入双酚 A [80-05-7] 或 2, 6-二(叔丁基)-4-甲基苯酚 [128-37-0]。

3.8.4. 多元醇

多元醇是能增加热稳定性的稳定剂, 与锌或钙皂并用的多元醇有季戊四醇 [115-77-5]、三羟甲基丙烷、山梨糖醇 [50-70-4] 等。当把季戊四醇加在镉皂中, 则脱 HCl 速度降低。这是由于—OH 基减少 CdCl₂ 的路易斯酸的酸性, 使 CdCl₂ 对 PVC 的不稳定效果减少。山梨糖醇也和环氧化合物一样, 使金属氯化物积蓄放慢。

4. 测试方法

由于对热稳定剂的要求存在差异, 而且不同的稳定剂对 PVC 配合料的性能有重大影响, 所以要作多方面的测试, 主要测试其热稳定性、加工性、电性能及耐候性和光稳定性等。

4.1. 热稳定性的试验方法

(1) 静态热试验 在恒定温度下, 检查试片外观随时间变化的情况。试片按标准方法和配方制作, 在配方中除稳定体系外其他组成不变。试片通常是在双辊开炼机上进行, 最重要的是热应力要保持恒定。尺寸相同的试片在试验烘箱中, 于 180℃ 恒定温度下老化。按固定的时间间隔, 每隔 10~15min 取出一个样品直到试片颜色明显变暗为止, 通过目视和按 ASTM D1925-70 测定黄度指数来作光学比较。

(2) 动态热试验 在动态热试验中, 样品不仅要受热应力, 还要承受剪切力的作用。采用的动态热试验有: 在双辊开炼机上连续辊炼(连续辊炼试验); 塑度仪试验; 多次挤出。

连续辊炼试验是 PVC 配合料先在恒温的双辊开炼机上塑化, 然后在同一开炼机上连续辊炼(180~200℃)。定时从片材中部取样, 用于评定颜色的变化。动态试验也可以在升温下的塑度仪, 如 Brabender 扭矩流变仪的捏合室中完成。在塑化之后定期取样, 并压成相同厚度的片, 观察其颜色变化。还有一种方法是多次挤出, 将测试的物料加入挤出机中, 挤出的物料再返回, 并在每一循环之后评定颜色的变化。

(3) 脱氯化氢的测定 PVC 的受热破坏不仅可以通过变化, 而且也可以通过脱氯化氢检测出来。在这一试验中, 可以根据在恒温下放出的氯化氢量来评价热稳定性(DIN 53381 第 3 部分, ISO R182-1970, ASTM D793)。但是, 在变色和脱氯化氢量之间没有确定的关系。由于这一原因, 脱氯化氢的测定具有较大的科学意义。因为它可以更深入地了解化学反应, 此方法适用于筛选新的稳定剂。测定开始放出氯化氢的时间(诱导期)和随后氯化氢放出速率。该设备有一既可用于 PVC 粉料混合物, 又可用于 PVC 粒料的装置。该装置在恒定温度下加热, 放出的氯化氢用空气或氮气流带入吸收瓶, 在此用电导率法或根据 pH 值测定 HCl 的浓度。

(4) 剩余热稳定性 评价 PVC 制品的剩余热稳定性, 按照将样品置于试验烘箱中的静态热试验方法进行, 或者按照脱氯化氢的方法进行。在电缆工业中普遍使用的简单方法是刚果红试验(DIN 53381 第 1 部分, ISO R182-1970)。这一试验是将样品切成小段, 放在试管中加热。观察从样品中放出的氯化氢可使试管顶部湿润的刚果红试纸变色的时间。根据试验结果得出稳定性结论。

4.2. 热稳定剂对加工性能的影响

在试验室中, 评价硬 PVC 和增塑 PVC 的加工性能主要以凝胶化性能及在加工温度下 PVC 熔体的流变性为基础。用于这方面的测试仪器有很多, 用它们也可以检

验其他的加工性能, 如表面附层、对金属的粘附、表面缺陷、熔体弹性等。在双辊开炼机上测试十分普遍, 用它可以用目视评价混炼性能和辊间的物料。试验室用的双辊开炼机也能在辊上安装测定压力和扭矩的装置。它们还能将摩擦作用调到一定值。

转矩流变仪是万能的测试装置, 它有一个能加热到不同温度的密闭捏合室。PVC 混合料的加入量可以在一定范围内变化, 在加完料后, 确定旋转速度和温度, 作出转矩对时间的曲线。从这一曲线可以读出塑化的过程、速度以及所得熔体的粘度。将结果与已知的配方比较, 就可以预测加工性能。这一结果可以通过试验室挤出机上的试验加以验证和改进。

装有适当仪器的试验室挤出机(挤塑仪)不仅可以预测挤出, 而且在与已知配方的比较中, 也能预测压延和注射模塑。改变螺杆的速度和加热温度, 通过测定机筒中物料压力和温度的上升, 可以得出关于加工行为的结论。此外, 可以测定转矩、挤出能力和挤出物的质量。

使用旋转粘度计在室温下测定粘度, 或者借助试验室涂布机, 可在试验室中检验增塑糊在各种热稳定剂存在下的加工行为。

4.3. 电性能测试

按照绝缘材料测试方法(DIN 53482, IEC 93, ASTM D275) 或类似于 VDE 的方法(德)进行电阻测定。

4.4. 耐候性和光稳定性测试

只有在相应的气候条件下, 通过室外露置试验, 才能可靠地测定耐候性和光稳定性。这种测试可按 DIN 53886 或 ASTM D1435-75 进行。在自然条件下, 实际上花很长时间才能得到结果。因此开发了在专门设备中模拟室外天然气候老化条件的方法, 以缩短露置时间。在市场上有几种不同的装置, 带有包括氙弧灯、炭弧灯、汞灯、荧光灯的各种人造光源。带高压或低压汞灯的氙灯光照老化试验机在欧洲十分普及。选择正确的滤光系统, 这种灯的光谱最接近全光谱的照射。通过施加不同光照周期和喷水, 可以改进模拟各种天然气候的效果。评价耐候结果可能会因所用参数不同而有所差异。

5. 市场现状及发展趋势

世界上 PVC 主要生产国是美国、日本、西欧等国家, 热稳定剂的主要市场也分布在这些地区。美国是世界上 PVC 产耗量最大的国家之一, 热稳定剂的产耗量仅次于日本, 居世界第二位。经过半个世纪的发展, 开发出来的商业化品种有铅盐类、有机锡类、有机金属皂类、亚磷酸酯类、一元醇或多元醇类、环氧类、含氮化合物和 β -二酮衍生物类等。为了提高长期热稳定性, 降低加工过程中的着色性, 提高制品的绝缘性和良好的分散性, 防止硫化

污染性, 达到低毒性和无毒性以及成本/效力等各种目的, 不断推出新的品种, 逐步使其市场琳琅满目。目前市售的产品如粒状、片状、粉状、胶囊型、糊状和液态等各种形态应有尽有, 复合型的产品类型众多, 为适应各种加工手段, 制成用户所需的产品。

美国热稳定剂市场目前仍以复合金属皂类为主, 占整个市场的 38.5%。有机锡类产品发展最快, 占市场的 36%。铅类占市场的 24.4%。美国热稳定剂消费量及生产厂家详见表 7、表 8。

表 7 美国热稳定剂的消费量

类 别	消费量, 10 ³ lb ^①		平均年增长率 (1988~1993) %
	1988	1993	
主要热稳定剂			
Ba/Cd	36.0	38.8	1~2
Ca/Zn	3.5	4.7	6
有机锡	37.0	51.9	7
铅	25.0	25.0	0
镉	1.0	1.0	0
总计	102.5	121.4	3.5
辅助热稳定剂			
有机亚磷酸酯	26	32	4

① 11b = 0.453 592 37kg。

表 8 美国热稳定剂生产厂家 (1989 年)

公 司	Ba/Cd	Ca/Zn	有机锡	Sb	Pb
Akzo Chemicals Inc.	×	×	×	×	×
Anzon Inc.					×
Cardinal Chemical Company			×		
Eagle-Picher Industries, Inc.					×
Ferro Corporation	×	×	×		
Hammond Lead Products, Inc.					×
Halstab Division					
Morton Thiokol, Inc. Ventron Division			×		
M & T Chemicals Inc.			×		
Synthetic Products Co.	×	×	×	×	
R. T. Vanderbilt Co., Inc.		×			
Witco Corporation Argus Division	×	×	×	×	×

注: ×表示有生产。

日本的热稳定剂工业起步较晚, 1950 年才开始国产化。到了 60 年代已广泛地提出化学物质对人体和环境保护问题, 铅盐和镉盐稳定剂首当其冲, 尤其镉盐致癌危险已引起重视, 目前日本正严格控制该类稳定剂的应用, 现仅占热稳定剂总量的 3.5% 左右, 逐渐被有机锡和钙/锌类所代替。日本热稳定剂市场中, 半数以上是铅盐稳定剂, 由于其热稳定性、润滑性及电绝缘性好, 且价廉, 广

泛应用于硬纸板、管、电线被覆及地板材料等。有机锡稳定剂发展也十分迅速, 目前已占总市场的 12.9%。日本热稳定剂消费量及生产厂家详见表 9、表 10。

表 9 日本热稳定剂消费量

类 别	消费量, kt			平均年增长率 (1988~1993) %
	1985	1988	1993	
主要热稳定剂				
Pb	33.3	34.0		
Ba/Zn	7.3	8.5		
有机锡	7.2	7.7		
Ca/Zn	6.2	7.4		
Ba/Cd	2.0	1.9		
总计	56.0	59.5	67.3	2.5
辅助热稳定剂				
有机亚磷酸酯	1.8	2.0	2.3	2.5

表 10 日本热稳定剂生产厂家 (1988 年)

公 司	热稳定剂
Adelco Argus Chemical Company, Ltd.	混合金属类、有机锡、亚磷酸酯
Akishima Chemical Industries Co., Ltd.	混合金属类、有机锡
Dainippon Ink and Chemicals, Incorporated	有机锡、混合金属类
Katsuta Kako K. K.	混合金属类、有机锡、铅盐、亚磷酸酯
Kikuchi Color & Chemical Corporation	混合金属类、铅盐
Kyodo Chemical Co., Ltd.	有机锡、混合金属盐、亚磷酸酯
Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.	铅盐
Namari-Ichi Kagaku Kogyo Co., Ltd.	铅盐
Nissan Ferro Organo Chemical Co., Ltd.	有机锡、混合金属盐
Nitto Kasei Kogyo K. K.	有机锡
Sakai Chemical Industry Co., Ltd.	有机锡、铅盐、混合金属盐、亚磷酸酯
Senkyo Organic Chemicals Co., Ltd.	混合金属盐、有机锡
Shinagawa Chemical Industry Co., Ltd.	铅盐
Tokyo Fine Chemical Co., Ltd.	有机锡、混合金属盐

西欧的市场情况与日本类似, 西欧 PVC 硬制品的比例也很大, 所用热稳定剂也以铅盐为主, 约占西欧热稳定剂市场的 56%。西欧有 34 家公司生产 PVC 热稳定剂,

其中有 8 家公司从事制造开发新产品。1987 年西欧 PVC 加工能力有 5100kt, 热稳定剂的消费量约 87kt, 其中硬制品用 56kt, 占 64%, 增塑 PVC 和糊加工用 31kt, 占 36%。西欧各国热稳定剂生产比例是: 德国 30%; 法国 20%; 意大利 15%; 英国 10%; 西班牙 7%; 荷兰 5%; 比利时 3%; 瑞士 3%^[4]。详见表 11、表 12、表 13。

表 11 西欧 1987 年热稳定剂按用途的消费量

类 别	单位, kt			占商品 百分数
	硬 PVC	软 PVC 和 糊加工	总计	
铅	41.0	7.5	49.0	56.0
锡	6.0	3.4	9.5	10.9
Ca/Zn	4.5	4.0	9.0	10.3
Ba/Zn		8.0	8.0	9.0
Ba/Cd	3.5	4.0	7.5	8.6
Zn		4.0	4.0	4.6
有机物	0.5		0.5	0.6
总计	55.5	30.9	87.5	100

表 12 西欧热稳定剂消费量

种 类	消费量, kt		平均年增长率 (1987~1992) %
	1987	1992	
主要热稳定剂	87.5	106.5	4
辅助热稳定剂	40.0	47.5	3.5

表 13 西欧热稳定剂生产厂家 (1988 年)

公司和生产场所	助剂商品名	类 别
奥地利 BBU-Chemie Ges. mbH Klagenfurt	Austrostab	铅盐, 有机锡, 混合 金属盐
法国 M & T Chimie SA Paris	Stavinor	有机锡, 混合金属 盐, 铅盐, 其他
Societe Francaise d' Organo-Synthese SA SFOS Gennevilliers	Rhodiastab	其他
德国 Chemische Werke Muenchen Otto Baerlocher GmbH Munich	Okstan	有机锡
	Barostab	混合金属盐, 铅盐, 其他
BASF Lacke + Farben Aktiengesellschaft Stuttgart	Sicostab	有机锡, 混合金属 盐, 铅盐, 其他
Chemisor GmbH Frankfurt	Naftovin, Strandex, Antimonex	有机锡, 混合金属 盐, 铅盐, 其他
Ciba-Geigy Marienberg GmbH Bensheim	Reoplast	有机锡, 混合金属 盐, 其他

续表

公司和生产场所	助剂商品名	类 别
Henkel KGaA Duesseldorf	Stabilox	混合金属盐, 其他
Hoechst AG Augsburg	Hostastab	有机锡
意大利 Commer SpA-Preparati Chimici Polivalenti Lodi	Prosper	有机锡, 混合金属 盐, 铅盐, 其他
Reagens SpA Bologna	Reatinor, Reablend	有机锡, 混合金属 盐, 铅盐, 其他
荷兰 Akzo NV Chemical Divi- sion	Stanclore Interstab	有机锡
Amersfoort		混合金属盐, 铅盐, 其他
Harcros Chemicals BV Roermond	Harochem	混合金属盐, 铅盐
西班牙 Hebron SA Barcelona		有机锡, 混合金属 盐, 铅盐, 其他
Kemichrom SA Barcelona	Kemistab, Kepoxal	混合金属盐, 铅盐, 其他
英国 Durham Chemicals Ltd. Chester-le-street	Durostabe	混合金属盐, 铅盐, 其他
Lankro Chemicals Ltd. Eccles	Lankromark	混合金属盐

中国热稳定剂的生产始于 50 年代, 当时品种仅有碱式铅盐和硬脂酸皂类。随着 PVC 生产的发展, 目前热稳定剂生产和研究开发已占塑料助剂的第二位。1986 年各类热稳定剂的产量为 27010t, 三碱式硫酸铅占 48.3%, 二碱式磷酸铅占 15%, 金属皂类占 32.8%, 详见表 14。

表 14 中国 1986 年各类热稳定剂产量与比例

热稳定剂	产量, t	比例, %
三碱式硫酸铅	13048	48.3
二碱式亚磷酸铅	4069	15
金属皂和复合铅类	8555	32.8
有机锡	905	3.3
其他	433	1.6
合计	27010	100

根据中国今后 PVC 的生产及软硬制品比例的变化预测, 热稳定剂需要量为 1995 年 50kt, 2000 年 60kt。虽然北京化工三厂于 1990 年引进了 3000t 有机锡生产装置, 山东招远化工厂也引进了液体钙/锌等复合稳定剂的装置, 但与需要量尚有很大距离, 目前仍需进口。为了解决铅盐的粉尘污染, 发展复合高效的热稳定剂, 仍应继续进行改造铅盐, 解决粉尘污染, 限制有毒的镉盐, 发展高效

低毒复合型和有机锡类热稳定剂,并相应发展有机助剂,使之成为复配型的协同效应整体的开发和生产工作。逐步使产品结构中铅盐比例为50~60%,复合型比例为25~26%,有机锡类占12~14%,使热稳定剂与PVC树脂产量趋于合理,形成经济效益好、布局合理的热稳定剂生产基地。

中国热稳定剂主要生产厂家见表15。

表 15 中国热稳定剂主要生产厂家

厂 家	热稳定剂
北京化工三厂	有机锡
天津红星化工厂	铅盐、金属皂等
重庆长江化工厂	铅盐、无铅复合铅、金属皂、液体 Ca/Zn
上海延安油脂化工厂	液体 Ba/Cd、液体 Ca/Zn 等
温州塑料助剂厂	铅盐、液体 Ca/Zn、液体 Ba/Zn、无铅复合铅
山西长治化工厂	液体 Ca/Zn
南京金陵化工厂	铅盐、金属皂
石家庄化工九厂	金属皂
山东招远化工厂	液体 Ca/Zn
江苏丹阳化工厂	液体 Ca/Zn、无毒亚磷酸酯
浙江桐乡化工厂	有机锡、环氧树脂
太原化工厂	有机锡
青岛第三化工厂	金属皂

尽管各国热稳定剂生产、品种及需要存在一些差异,但总的发展趋势是相同的。在经济增长缓慢甚至停滞的时代,由于劳务和原料价格上涨,造成产品成本增加越来越难以承受。与此同时,人们日益认识到,为了保护环境,必须作出巨大的努力,为此必然导致成本进一步提高。因此,提高PVC工业效率的可能性,对未来具有十分重要的意义。人们将要求在产量、质量相同甚至更高的情况下,产量更大、生产的自动化更应优先考虑。这些目标的实现有助于大幅度地降低成本。

将热稳定剂、润滑剂、辅助稳定剂、抗氧剂、加工助剂,有时还有颜料和填充剂混配成袋销售,既减少了粉尘污染又便于贮存,且几乎没有称量步骤,可以降低成本、减少差错,并还有可能实现自动配料和对整个生产过程的计算机控制。

低毒、无毒仍是热稳定剂发展的主要方向。随着PVC制品量的持续增长,对于污染环境、造成公害问题,已经受到世界各国的密切注视。日本已规定在农膜中不再允许使用镉稳定剂,美国饮用水管禁止使用铅稳定剂,日本、西欧各国也都在研究非铅、低毒或无毒稳定剂配合体系。食品包装以外的工农业或民用制品亦要求向低毒和无毒方向发展。

从职业健康的观点看,人们将越来越欢迎低挥发性

的稳定剂。因此,在加工过程中及在制品中需要低臭的热稳定剂。

另一趋势是要求具有更加有效的热稳定剂。人们可以利用各类热稳定剂及与之有良好协同效应的配合,开发高效多能的热稳定体系,以尽量少的用量达到价格/效能满意的结果。

参考文献

- [1] Dworkin, R. D., *Vinyl Technology*, 11 (1), 15~21 (1989).
- [2] US 2219463(1941), Yngve, V. (Carbide & Carbon Chem. Corp.).
- [3] US 2731440(1956), Steff, E. P. (Firestone Tire & Rubber Co.).
- [4] Görlich, E., Darmstadt, *Kunststoffe*, 77(3), 331(1987).
- [5] 化学工业部化学助剂科技情报中心站编,《聚合物助剂科技及信息通览稳定化技术分册(一)》,27页,太原,1989年(内部资料)。
- [6] Schnabel, W. 著,陈用烈等译,《聚合物降解原理及应用》,22页,46页,化学工业出版社,北京,1989年。
- [7] 史悠彰,《聚氯乙烯高分子化学的理论与实践》,188~189页,浙江科学技术出版社,杭州,1989年。
- [8] Wirth, H. O., Andreas, H., *Pure Appl. Chem.*, 49(5), 627(1977).
- [9] Cooray, B. B., Scott, G., *Eur. Polymer. J.*, 17(3), 233 (1981).
- [10] Owen, E. D., Pasha, I., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 16(8), 429(1978).
- [11] Schlimper, R., *Plaste Kautsch.*, 14, 657(1967).
- [12] Braun, D., Hepp, D., *Die Angew. Makro. Chem.*, 44(5), 131(1975).
- [13] Onozuka, M., *J. Polym. Sci.*, 5(9), 2229(1967).
- [14] Тройцкая, Л. С., Изв. АН СССР, Сер. хим., (10), 2141 (1969).
- [15] Knapp, G. G. et al., *Inol. Eng. Chem.*, 53(1), 63(1961).
- [16] Briggs, G., Wood, N. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 15(1), 25~37(1971).
- [17] 化学工业部化学助剂科技情报中心站编,《聚合物助剂科技及信息通览稳定化技术分册(二)》,77页,太原,1989年(内部资料)。
- [18] Миткеп, К. С. 等著,马文杰译,《聚氯乙烯的降解与稳定》,132页,轻工业出版社,北京,1985年。
- [19] 同[17], 6页。
- [20] Zuckerman, J. J., "Organotin Compounds New Chemistry and Application"; 8, Hutton, R. E., Oakes, V., "Synthesis of Novel Substituted Alkyltin Halides", pp. 123~133, A. C. S-Symposium, New York, 1976.
- [21] GB 1502073(1978), Akzo, N. V..
- [22] 江苏省石油化学工业厅科技情报中心站编,《江苏省化工产品手册精细化工部分(上)》,494~495页,1986年。

- [23] US 2680726(1954), Weinberg, E. L. et al. (M & T Chemicals).
- [24] US 2684956(1954), Weinberg, E. L. et al. (M & T Chemicals).
- [25] 立原 三知 男, 塩ビとポリマー, **10**(6), 23(1970).
- [26] Franzen, V., *Plastica*, **20**(9), 400(1967).
- [27] GB 1128963(1967), Wood, L. L. (W. R. Grace & Co.).
- [28] GB 1151108(1969), Wood, L. L. (W. R. Grace & Co.).
- [29] US 3644276(1972), Wood, L. L. (W. R. Grace & Co.).
- [30] US 3546162(1970), Wood, L. L. (W. R. Grace & Co.).
- [31] US 3518227(1970), Wood, L. L. (W. R. Grace & Co.).
- 1986年。
2. 山西省化工研究所编,《塑料橡胶加工助剂》,第1版,238~313页,化学工业出版社,北京,1983年。
3. 陈振兴等译,《塑料添加剂手册》,第1版,136~238页,中国石化出版社,北京,1992年。
4. L. I. 纳斯主编,王伯英译,《聚氯乙烯大全》,第1卷,269~330页,化学工业出版社,北京,1987年。
5. L. I. 纳斯主编,黄锐等译,《聚氯乙烯大全》,第2卷,化学工业出版社,北京,1985年。

基本参考文献

1. 吕世光编,《塑料助剂手册》,第1版,轻工业出版社,北京,

rewuran

热 污 染 Heat Pollution 见环境污染。

rengong jingti

人工晶体 Synthetic Crystals

陈天鹏 人工晶体研究所(1.,3.)

陈万春 中国科学院物理研究所(2.,4.)

1. 概述	552	3.3.6. 冷坩埚法.....	563
1.1. 单晶体.....	552	3.3.7. 内电阻熔融法.....	564
1.2. 人工晶体.....	552	3.3.8. 焙熔法.....	564
1.3. 晶体生长.....	552	3.3.9. 区域熔融法.....	565
1.4. 发展概况.....	552	3.4. 溶液晶体生长.....	566
2. 人工晶体的结构和性能	553	3.4.1. 低温溶液生长.....	566
2.1. 晶体的结构.....	553	3.4.2. 水热溶液生长.....	568
2.1.1. 点阵.....	553	3.4.3. 高温溶液生长.....	568
2.1.2. 晶体的对称操作.....	553	3.5. 气相生长.....	569
2.1.3. 晶体点群.....	554	3.5.1. 物理气相沉积.....	570
2.1.4. 晶体空间群.....	554	3.5.2. 化学气相沉积.....	571
2.1.5. 晶体结构.....	554	3.6. 固相生长.....	572
2.2. 人工晶体的性能.....	556	4. 人工晶体材料及其应用	572
2.2.1. 铁电性.....	556	4.1. 人工晶体的分类.....	572
2.2.2. 压电性.....	556	4.2. 人工晶体的应用.....	573
2.2.3. 热电性.....	557	4.2.1. 激光基质晶体材料.....	573
2.2.4. 电光性.....	557	4.2.2. 光频变换晶体材料.....	573
2.2.5. 非线性光学特性.....	557	4.2.3. 光通信传输晶体材料.....	573
2.2.6. 温差电效应.....	558	4.2.4. 光调制和光偏转晶体材料.....	573
2.2.7. 磁光性.....	558	4.2.5. 探测器晶体材料.....	574
3. 晶体生长技术	558	4.2.6. 光信息处理晶体材料.....	574
3.1. 晶体生长技术的分类.....	558	4.2.7. 超声换能器材料.....	574
3.2. 晶体生长方法的选择原则.....	558	4.2.8. 人工晶体的其他应用.....	574
3.3. 熔体晶体生长.....	558	4.3. 人工晶体的工业生产.....	577
3.3.1. 提拉法.....	559	4.3.1. 金刚石.....	577
3.3.2. 导模法.....	561	4.3.2. 人工水晶.....	577
3.3.3. 泡生法.....	562	4.3.3. 人造宝石.....	577
3.3.4. 坩埚下降法.....	562	参考文献	577
3.3.5. 热交换法.....	563	基本参考文献	579

1. 概述

人工晶体又称合成晶体,主要是指用人工方法生长的块状单晶体和晶体薄膜。许多单晶体具有各种独特的电、光、热、磁、力、声等物理性质,并能实现不同能量形式的交互作用和转换,在现代科学技术中应用十分广泛。由于天然单晶矿物无论在品种、数量和质量方面都不能满足科学技术的需要,因而促进了人工合成单晶的迅速发展。人工晶体材料已成为当今材料科学领域中最重要、最重要的功能材料。

1.1. 单晶体^[1,11]

单晶体简称单晶。在固态物质中,由原子、分子、离子或这些粒子集团所构成的结构基元,在三维空间长程有序排列而成的物质叫晶体或晶态物质。在晶态物质中,原子、分子、离子或这些粒子集团按同一规律在三维空间作周期性的重复排列,当这种周期性延伸到整个材料时,就称为单晶。

而没有长程有序排列的固态物质称为非晶体或称为非晶质固体。由于非晶质固体不能自发地生长成规则的几何外形,因而非晶质固体又称为无定形体。

两个或两个以上的同种单晶体彼此间按一定对称关系相互结合在一起的晶体,称为孪晶。

由许多取向不同而又随机排布的小单晶体(即晶粒)组成的一种固体,称为多晶体。晶粒之间的分界面,则称为晶粒间界。包括大量不同取向的晶粒的多晶体的物理性质表现为各向同性,金属和合金一般都是多晶体。

晶体中原子的周期性排列,使得晶体本身表现出具有自发地形成规则的几何外形的特性,大多数单晶不同方向上具有不同的物理性质(如弹性、热膨胀、热传导、电导、磁性、折射率等)。单晶体存在于天然的矿物中,但主要是靠人工制取。通常情况下,在科学和技术中,晶体一词常常指的是单晶体。目前工业和科学技术中所用的单晶体,几乎都是用人工方法生长的人工晶体。

1.2. 人工晶体

人工晶体是以天然矿物或化工原料(单质或化合物)为原料,用人工方法合成制备的一类具有优良性能的单晶体材料。人工晶体意味着除了要合成自然界已有的晶体外,还要求制备出自自然界所没有的新型晶体材料。

一般来说,晶体材料属于较为贵重的材料,在工业和科学技术中用量不大,但功能显著,在现代科学技术领域的应用却十分广泛,对科学技术的发展起着重要的作用。目前在各领域中应用的单晶体材料几乎全都是人工晶体。

1.3. 晶体生长^[1,2]

人工晶体的生长全过程包括:生长原料的制备与前处理,晶体生长和晶体品质鉴定。三者缺一不可。

晶体生长是体系在一定热力学条件下发生的相变过程,它包括成核和生长两个阶段。成核是指晶核(新相)在基质中开始形成,在新相与基质之间有比较清晰的界面。发生在基质本体内部的而与相界、结构缺陷等无关的成核过程叫均匀成核,又叫自发成核。而在外来质点、容器壁或基质内部的添加物等以及基质之间的界面、由于分相而来的界面和结构缺陷等非均匀处形成的晶核叫非均匀成核。在实际晶体生长中的成核大都是非均匀成核。

晶体生长是一个非平衡过程,它包括质量和热量的传递过程及界面转变过程。质量传递是当稳定的晶核在基质中形成之后,在适当的过冷度和过饱和条件下,基质中的生长基元迁移到晶体生长界面上,然后扩散到晶体表面的特征位置上,并与晶体表面分子结合,使晶体长大。而热量传递则是将晶体生长时所释放的潜热不断地从生长界面移走。传递过程是各种生长技术的基础。界面转变过程是指生长基元进入晶体的过程,是晶体生长理论的核心。对生长基元进入晶体的机制研究,建立了不同的生长理论和生长模型,它们反映了晶体生长速度和驱动力的关系的生长动力学理论。由于晶体从不同介质中生长,生长条件复杂,界面过程不尽相同。因而,目前尚未建立起统一的晶体生长理论。

人工晶体生长不仅是一门科学,也是一门技艺。晶体生长技术在人工合成晶体中占有重要地位。晶体可从气相、液相(包括溶液和熔体)和固相中生长,不同的晶体有不同的生长条件。应用方面又对人工晶体的要求有时十分苛刻,如要求晶体结构的高完整性和性能的均匀性,以及从直径为几十 μm 的单晶光纤到直径为50cm、质量达数百kg的大单晶,以及原子、分子级厚度的单晶薄膜。这就造成人工晶体生长方法和技术的多样性以及生长条件和设备的复杂性,从高真空到超高压,从低温到等离子体高温,从精密检测生长参数到微机自动监控生长过程,从高纯原料到超净环境,晶体生长技术几乎采用了现代实验技术中一切先进手段。晶体生长技术是高科技的综合体现。

1.4. 发展概况

人工晶体是一类新兴的功能材料,与其他材料(如金属、玻璃、陶瓷等)相比发展时间较短。19世纪中叶,地质学家探索矿物在自然界的形成时,认为有许多矿物是在高温高压的水溶液中形成的。因而在实验室建立了模拟自然界合成晶体的实验,从而,建立了水热法合成人工晶体的基础^[1,3]。1902年Verneuil首次采用焰熔法生长出红宝石晶体^[1,4]以后,人工晶体的合成技术才逐步有所

发展,对许多晶体的人工合成进行了研究,而且研制出许多有实用价值的大单晶,建立了一些重要的生长技术,如从熔体中生长各种碱卤化物晶体的 Bradgman 法^[1,5] (坩埚下降法)和目前广泛采用的从熔体中生长各类晶体的 Czochralski 法 (提拉法)^[1,6]。

第二次世界大战期间,对作为战略物资的人工晶体投入了大量的研究,例如,压电水晶的水热法合成及绝缘材料云母的合成成功,并实现了批量生产。50 年代,由于固体物理研究的进展,高温高压法合成人造金刚石取得成功,并迅速实现工业化生产。大量半导体 (如 Ge、Si) 单晶人工合成成功,特别是采用提拉法和区熔技术制备和提纯硅、锗单晶成功,为微电子技术的发展开辟了广阔的前景。

1960 年用红宝石晶体制成世界上第 1 台固体激光器,实现了光的受激发射,开辟了激光和光电子技术的新时代。此后 30 年来,激光晶体、非线性光学晶体、化合物半导体都有了很大发展,出现了相应的生长体单晶的自控生长技术和先进的外延薄膜生长技术。目前在各技术领域应用的单晶体,几乎全都是人工晶体。预计在 20 世纪末即将形成的光电子工业领域中,人工晶体将发挥先导和基础作用。

中国现代人工晶体生长起步较晚,50 年代初仅有水溶性单晶和金属单晶的生长,1958 年以后有了较大发展,取得了令人瞩目的进展^[1,7]。从 70 年代末以后,中国的人工晶体研究开始进入国际先进行列,在人工晶体的某些领域 (如无机非线性光学晶体) 具有一定优势。

2. 人工晶体的结构和性能

2.1. 晶体的结构

2.1.1. 点阵^[2,1]

点阵是数学上的抽象概念,定义为点在空间周期性的规则排列。由于晶体是原子排列成的三维周期列阵,所以晶体结构用点阵来描述。点阵由无数阵点构成。对于一个周期性结构图像,若在点阵中任选一阵点为原点,将图像作一平移,则图像仍然不变。点阵平移矢量选用三个非共面的基矢 a_1, a_2 和 a_3 来表示。平移矢量的一般方程是:

$$L=m a_1+n a_2+l a_3$$

式中 m, n 和 l 为三个整数。 a_1, a_2 和 a_3 所构成的平行六面体称为晶胞或初基晶胞。晶胞是晶体结构的基本重复单元。事实上,基矢与晶胞的选择是任意的,存在无限多种选择方式。一个初基晶胞是晶体结构的最小重复单元。在晶体物理中,有时为了更充分地反映出点阵的对称性,也可以选用稍大一点的非初基晶胞。一个初基晶胞中可包含一个以上的阵点。点阵的每个阵点上附有一群原子。

这样组成的一个原子群称为基元。初始基元是包含原子数目最小的基元。

2.1.2. 晶体的对称操作^[2,2,2,3]

晶体的几何特性是具有对称性。任何一个表征晶体对称性的几何图形,均可通过平移、反映、旋转和它们之间的组合等坐标变换而复原。这类使图形保持不变的坐标变换被称为对称操作。在对称操作中,始终不变的点、轴线或平面被称为对称操作元素。晶体的对称操作有三类:平移操作、点操作和复合操作。点操作包括旋转操作和反映操作。复合操作由平移操作和点操作组合而成。由于晶体对称性要受到周期性的限制,所以晶体中只存在二重、三重、四重和六重旋转对称轴。五重、 x 重或其他高次旋转轴由于和周期结构不相容,是不允许存在的。二重旋转轴再加上法线和轴向重合的反映面等同于反演,即坐标 (x, y, z) 转变为 $(-x, -y, -z)$ 。旋转轴和反演的组合构成了一系列旋转反演轴。其中二重旋转反演轴等同于法线沿轴向的反映面。晶体的对称元素国际符号与滑移面反映面符号的意义如表 1 和表 2 所示。在国际符号中,旋转轴为 $2\pi/n$ 的旋转轴就用符号 n 来表示。 m 表示反映面; \bar{n} 则代表旋转反演轴。如同一方向具

表 1 晶体的对称元素 (国际符号)

宏观对称元素	微观对称元素
1	1
2	2 ₁
3	3 ₁ 3 ₂
4	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃
6	6 ₁ 6 ₂ 6 ₃ 6 ₄ 6 ₅
$\bar{1}$	$\bar{1}$
$\bar{2}=m$	$\bar{2}=m$
$\bar{3}=3+\bar{1}$	$\bar{3}=3+\bar{1}$
$\bar{4}$	$\bar{4}$
$\bar{6}=3/m$	$\bar{6}=3/m$

表 2 滑移反映面符号的意义

符 号	平 移 分 量
m	0
a	$\frac{1}{2}a$
b	$\frac{1}{2}b$
c	$\frac{1}{2}c$
n	$\frac{1}{2}(a+b)$ 或 $\frac{1}{2}(b+c)$ 或 $\frac{1}{2}(a+c)$
d	$\frac{1}{4}(a+b)$ 或 $\frac{1}{4}(a+c)$ 或 $\frac{1}{4}(a+b+c)$

有旋转轴和反映面,则以 n/m 表示。例如 $6=3/m$,即六重旋转反演轴等同于三重轴加上法线沿轴向的反映面。此外,旋转轴和反映面还可以沿轴(或面)的非点阵平移组合起来产生新的对称操作:螺旋轴与滑移反映面。螺旋轴通常表示为 n_m (如表 1 中的 6_5),此脚标表示附加半移等于轴向的点阵平移的 m/n 倍。滑移反映面则随附加平移矢量的差异,选用不同的小写字母来表示(见表 2)。

2.1.3. 晶体点群^[2,4]

点阵有不同的对称类型。通常将某一类型的点阵称为布喇菲点阵。可以证明二维布喇菲点阵只有 5 种类型。三维布喇菲点阵只有 14 种类型。14 种三维布喇菲点阵类型按照 7 种惯用的单胞类型划分为 7 个晶系(见表 3),即三斜、单斜、正交、四角、六角、立方和三角晶系。由于三角点阵事实上就是一种非初基的六角点阵,因此,将三角点阵归入六角晶系更为合理。

表 3 三维空间的 14 种点阵类型

晶系	点阵数目	点阵符号 ^①	对惯用晶胞的轴和角的限制
三斜	1	P	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
单斜	2	P, C	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
正交	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四角	2	P, I	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
立方	3	P (或 sc) I (或 bcc) F (或 fcc)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
三角	1	R	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
六角	1	P	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

① P : 初基; C : 底心; F : 面心; I : 体心; R : 菱形。

晶体宏观对称操作的集合定义为点群。晶体外形可能归属的对称类型共有 32 种,对应于 32 种对称元素群。通用的点群符号有二种:一种是传统的熊夫利符号;另一种是国际符号。熊夫利记号中大写字母 T, O, C, D 和 S 分别代表四面体群、八面体群、双面群和反轴群等。小写字母 i, s, v, n 和 μ 分别代表对称中心、镜面、通过主轴镜面、与主轴垂直镜面和等分两个副轴的镜面。单斜晶系一般取 b 为主轴,其他晶系一般取 c 为主轴。

国际符号可清楚地显示点群的对称元素。表 4 已列出了 32 种点群的符号。三斜系有两个点群:无对称中心的 1 和有对称中心的 $\bar{1}$ 。单斜有唯一的对称轴(C 或 b)。三种点群:单一的二重轴 2;单一的反应面(m);二重轴和反映面 $2/m$ 。正交晶系有三种点群: $222; mm2$ 和 $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 。四方晶系和六角晶系均是具有一个高次轴的点群。

符号的第 1 位置表示 c 轴;第 2 位置表示 a 轴(由于存在高次轴 n ,总共有 n 个轴向);第 3 位置表示垂直于 c 轴的另一组对称元素取向。可以根据点群的对称性把六角晶系划分为两个次系:即具有三重轴的三角(或菱形)次系和具有六重轴的六角次系。立方晶系三个位置的含义又有不同:第 1 个位置代表三个立方轴向;第二个位置代表体对角线方向;第三个位置代表面对角线方向。

表 4 32 种点群的国际记号、熊夫利记号(括号内)及其晶系归属

晶系	主对称元素	32 点群国际记号和熊夫利记号
三斜	无	$1(C_1)\bar{1}(C_i)$
单斜	2 或 m	$2(C_2)m(C_2)2/m(C_{2h})$
正交	222 或 $mm2$	$222(D_2)mm2(C_{2v})mmm(D_{2h})$
三方	3 或 $\bar{3}$	$3(C_3)32(D_3)\bar{3}(C_3)3m(C_{3v})\bar{3}m(D_{3d})$
六方	6 或 $\bar{6}$	$6(C_6)622(D_6)\bar{6}(C_{3h})6/m(C_{6h})6mm(C_{6v})62m(D_{3h})6/mmm(D_{6h})$
四方	4 或 $\bar{4}$	$4(C_4)422(D_4)\bar{4}(C_4)4/m(C_{4h})4mm(C_{4v})\bar{4}2m(D_{2d})4/mmm(D_{4h})$
立方	23	$23(T)432(O)\bar{4}3m(T_d)m3(C_{3v})m3m(O_h)$

2.1.4. 晶体空间群^[2,5,6]

晶体结构的对称操作的集合称为空间群。理论上已证明了晶体结构中对称操作的组合方式只有 230 种,即 230 个空间群。从每一个点阵出发,分别和其相容的点阵组合起来,可以导出 73 个空间群,然后将这些空间群中的旋转轴和反映面分别用螺旋轴和滑移反映面来取代,又可导出其余的 157 个空间群。空间群的国际符号包含两部分:前置的大写英文字母,表明其点阵的类型,后面三个位置上列出其对称元素,其惯例和点群符号相似,不过这里出现的是包括螺旋轴和滑移反映等微观对称元素。例如: $F\bar{4}3m$,由于第 2 位数字是 3,可以断定属立方系,点阵类型为面心立方,沿三个立方轴有 $\bar{4}$,沿六个面对角线有 m 。由于存在平移对称性,各对称轴和面将重复无穷多次,彼此相互平行。因而空间群中对称元素的配置,不仅要考虑其取向关系,还需要定出它在晶胞中的确切位置。对于 230 个空间群的详细数据和图例,可以从国际晶体学表中查到。

2.1.5. 晶体结构^[2,7,8]

本节介绍 5 种类型的晶体结构:即 NaCl 、 CsCl 、金刚石、YAG 和钙钛矿型晶体的结构。前三种属简单结构,后两种是复杂结构。

(1) NaCl 晶体结构 图 1 是 NaCl 晶体结构模型。布喇菲点阵是面心立方, 基元由一个 Na 原子和一个 Cl 原子组成, 其间距为一个单位立方体对角线的一半。在每个单位立方体中有 4 个 NaCl 单元, 其原子位置为:

$$\text{Cl: } 0\ 0\ 0; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0; \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}; 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$$

$$\text{Na: } \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}; 0\ 0\ \frac{1}{2}; 0\ \frac{1}{2}\ 0; \frac{1}{2}\ 0\ 0$$

每个原子有 6 个异类原子作为近邻。晶胞常数 5.63Å 。具有氯化钠结构的晶体还有: LiH (4.08Å), KCl (6.29Å), PbS (5.92Å), AgBr (5.77Å), MgO (4.20Å), MnO (4.43Å), KBr (6.59Å)。括号内数字为晶胞参数, $1\text{Å} = 10^{-8}\text{cm} = 0.1\text{nm}$, 下同。

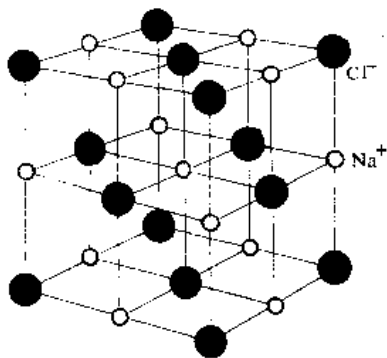


图 1 氯化钠晶体结构

将 Na^+ 离子和 Cl^- 离子交替排列在一个简单立方点阵的阵点上, 可以构成一个氯化钠晶体结构。在晶体中, 每个离子被电荷反号的六个最近邻围绕, Na^+ 离子带一个正电荷, 所以电子组态与氖全同; 而 Cl^- 离子带一个负电荷, 因而具有氩的电子组态。空间点阵是面心立方, 而基元包含一个在 $0\ 0\ 0$ 的 Cl^- 离子和一个在 $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ 的 Na^+ 离子。图中表示出一个惯用立方晶胞

(2) CsCl 的晶体结构 图 2 是氯化铯的晶体结构。布喇菲点阵是简单立方。每个初始晶胞有一个分子, 原子位于简单立方空间点阵的角隅 $0\ 0\ 0$ 和体心位置 $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ 。每个原子位于由异类原子构成的立方体的中心, 配位数为 8。与 CsCl 晶体具有相同结构的晶体还有: TeBr (3.97Å), TeI (4.20Å), NH_4Cl (3.87Å), CuPd (2.99Å), CuZn (2.94Å), AgMg (3.28Å), LiHg (3.29Å), AlNi (2.88Å), BeCu (2.70Å)。CsCl 晶体的晶胞参数是 4.11Å 。

(3) 金刚石结构 金刚石的空间点阵是两个彼此错开了体对角线四分之一距离的面心立方。如图 3 所示。与每个阵点联系着的初始基元是两个全同原子, 分别位

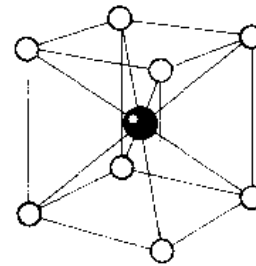


图 2 氯化铯晶体结构

空间点阵是简单立方, 基元含有一个位于 $0\ 0\ 0$ 的 Cs^+

离子和一个位于 $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ 的 Cl^- 离子

于 000 和 $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$, 每个原子有 4 个最近邻和 12 个次近邻。每个单胞中有 8 个原子。C、Si、Ge 和 Sn 单晶的结构均为金刚石结构。它们的点阵常数分别是 3.56Å , 5.43Å , 5.65Å 和 6.46Å 。

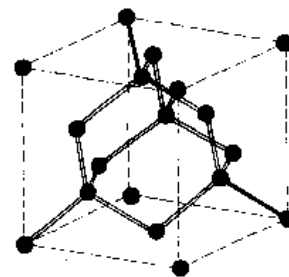


图 3 金刚石的晶体结构, 表示四面体键连的排列方式

如果把面心立方金刚石结构基元中的两个全同原子换成异类原子, 就是某些离子晶体的结构。如: CuF (4.26Å), CuCl (5.41Å), AgI (6.47Å), ZnS (5.41Å), ZnSe (5.65Å), CdS (5.82Å), InAs (6.04Å), InSb (6.46Å), SiC (4.38Å), AeP (5.42Å)。

(4) YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 的结构 YAG 晶体的中文名称是钇铝石榴石。石榴石类晶体的化学式可以用 $[\text{A}_3^{3+}][\text{B}_2^{3+}][\text{C}_3^{3+}]\text{O}_{12}$ 来代表。对于 YAG 晶体说来, $[\text{A}]$ 是 Y 离子, $[\text{B}]$ 是 Al 离子, $[\text{C}]$ 也是 Al 离子。石榴石属立方晶系, 空间群为 $\text{O}_h^8(\text{Ia}3d)$, 每晶胞含 8 个化学式量。由于每个 YAG 分子有 20 个原子, 所以每个单胞含 160 个原子。因而, 与以上三种类型的简单晶体结构相比, YAG 晶体的结构是复杂多了。图 4 表明: YAG 晶体的结构是由一些互相联结着的正四面体和正八面体所组成。这些正四面体和正八面体的角上都是 O^{2-} , 而其中中心都是 Al^{3+} , 这些正四面体和正八面体联结起来构成较大的空隙, 这些空隙呈畸变的立方形, 其中心由 Y^{3+} 离

子占据着。钇铁石榴石(YIG)、钆镓石榴石(GGG)等晶体都与YAG晶体的结构类型相同。

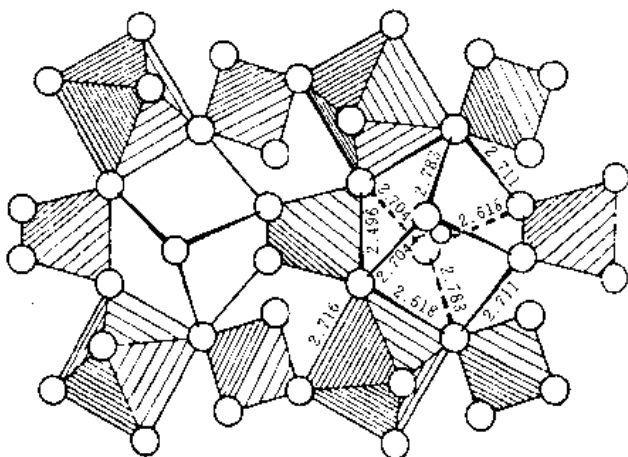


图4 YAG的晶体结构
图中数字单位为Å (1Å=0.1nm)

(5) 钙钛矿型晶体结构 一系列钙钛矿型晶体具有重要的铁电、压电、热电等非线性特性, BaTiO₃ 晶体就是一个明显的例子。属于钙钛矿型结构的化合物及其化学式都是ABO₃型, 这里A和B是阳离子。理想钙钛矿型结构的空群是O_h (Pm3m)。A、B和O都处在特殊位置上, 其位置如下:

$$A: \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$B: 0 \ 0 \ 0$$

$$O: \frac{1}{2} \ 0 \ 0; 0 \ \frac{1}{2} \ 0; 0 \ 0 \ \frac{1}{2}$$

图5是钙钛矿型晶体的结构。120℃以上的BaTiO₃结构就是典型的理想钙钛矿结构。O离子组成一系列三维连结的正八面体, B离子处在各八面体中心。A离子则处在这些正八面体的大空隙中, 每一个A离子由12个O离子围绕着。在所有的钙钛矿结构中, 这些基本的原子排列状态总是维持着的, 虽则由于畸变的结果而对称性有所降低。如果在一个方向发生均匀伸缩, 则结构成四方晶系, 这就是BaTiO₃在120℃以下的情形。如果沿立方对角线方向伸缩, 则结构成菱形晶系, 这就是

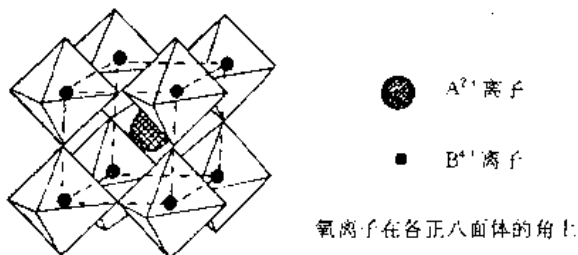


图5 钙钛矿型晶体结构

BaTiO₃ (II) 的结构。如果立方体晶胞经受一简单的切变而c和b的长度保持不变, 则形成一腰单斜晶胞。这个腰单斜晶胞实际上具有正交对称性, 因为四个腰单胞(010)面的面对角线组成一矩形。CaTiO₃晶体就是这种情形, 它本身属于正交晶系。

2.2 人工晶体的性能

2.2.1 铁电性^[2.9, 2.10]

晶体在无外场下呈现自发极化的性质。自发极化的产生是由于晶胞中正负电荷中心不重合而出现电偶极矩。BaTiO₃晶体的自发极化就是一例。

图6是BaTiO₃的晶体结构。高温下晶体为立方对称, 晶胞中的正负电荷中心重合因而没有电矩。当晶体冷却至120℃时结构发生变化, 晶胞中的钛离子和氧离子沿图中箭头方向发生微小位移, 同时晶胞沿位移方向(图中z轴方向)伸长而转变为四方结构。这时晶胞中正负中心不再重合而出现电偶极矩。所有铁电晶体都有电滞回线。铁电晶体最主要的物性参量是介电常数, 它表征电极化矢量和电场矢量之间的关系。在弱电场作用下, 铁电晶体的介电性能可用各向异性介电常数ε来描述。ε强烈地依赖于电场强度、频率和晶体的温度, 而且与外加电场时电畴的原始结构有关。铁电晶体只能出现于32个点群中的10个点群, 已发现的铁电晶体不下千余种。根据晶胞内各离子位移矢量与自发极化方向之间的关系, 铁电晶体可分为一维、二维和三维三类。一维铁电晶体中离子位移矢量与自发极化轴平行, 例如: LiNbO₃、PbTiO₃和BaTiO₃等; 二维铁电晶体中离子位移矢量平行于包含极化轴的某个平面, 例如: HCl, NaNO₂等; 三维铁电晶体中离子的位移矢量与自发极化方向之间无固定关系, 例如: KH₂PO₄晶体。

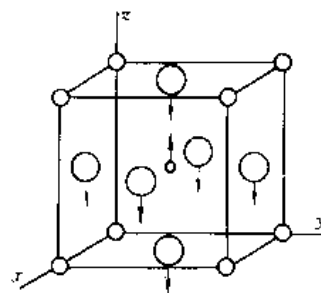


图6 BaTiO₃晶体铁电性

2.2.2 压电性^[2.11~2.13]

晶体在机械力的作用下, 其表面出现电荷的特性。具有压电特性的晶体称为压电晶体。实验表明, 压电晶体表

面产生的电荷与压力成正比,该比例关系称为压电效应。压电晶体还具有逆压电效应,即在外场下晶体会产生形变。若用 P 和 E 表示电极化强度矢量和电场强度矢量,用 F 和 S 表示应力和应变矢量,则压电效应的关系方程为 $p_i = d_{ijk} F_{jk}$,逆压电效应的方程为: $S_{ij} = d_{ijk} E_k$,这里 d_{ijk} 是压电模量,它是三阶张量。

在 32 个晶体点群中有 11 个具有对称中心,有对称中心的晶体压电张量的所有分量均等于零,它们均不是压电晶体。属于点群 4, 32 的晶体虽无对称中心,但其对称性较高,也没有压电性。属于以下 20 个点群的晶体具有压电性:

1, 2, m , 222, $2mm$, 3, 32, $3m$, 4, 422, $4mm$, $\bar{4}$, $\bar{4}2m$, 6, 622, $6mm$, $\bar{6}$, $\bar{6}m2$, 23, $\bar{4}3m$ 铁电晶体经过人工极化后都是压电晶体。人工合成的压电晶体有酒石酸钾钠 (KNT), ADP, 水晶, LiIO_3 , LiNbO_3 等。

2.2.3. 热电性^[2, 14~2, 16]

晶体由于温度变化而在表面上出现电荷的特性。热电性又称热释电,它是由于晶体内在的自发极化 p_s 引起的。当温度不变时,来自外部的空间电荷和晶体内部的自由电荷补偿掉由 p_s 所引起的极性,晶体表面不呈现电极性。当温度变化时,外部电荷来不及补偿,使晶体表面出现电荷积累 Δp_s 。具有热电性能的晶体称为热电晶体。它只能存在于不具有中心对称的晶体中。在 32 个晶体宏观对称群中,只有 10 种极性晶体具有热电性。热电效应的关系式为: $\Delta p_i = p_i \Delta T$ ($i = x, y, z$), 式中 ΔT 是温度变化量, p_i 是热电系数。

热电效应的大小与晶体所受的机械约束有关。在被钳制不能发生形变的晶体中出现的热电效应是一级效应,或称主效应。在自由晶体中,除一级效应外还有因热膨胀所诱导的压电效应也会改变表面吸附的电荷量,这是次级热电效应。晶体的温度、应力或应变不均匀时所引起的附加作用属于三级热电效应,也称假热电效应。具有热电效应的晶体有: TGS, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiNbO_3 , LiTaO_3 等,主要应用于红外探测器、热电微光量热计、夜视仪和光谱仪接收器。

2.2.4. 电光性^[2, 17, 2, 18]

晶体折射率随外电场而变化的特性称为电光效应。根据折射率与电场的函数关系,电光效应又区分为泡克尔斯效应和克尔效应。前者指折射率随电场的一次幂成正比的现象;后者指折射率随电场的二次幂成正比的现象。具有电光效应的晶体有: KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , CaCl_2 , LiNbO_3 , 偏硼酸钡 (BBO), LiIO_3 , 磷酸钛氧钾 (KTP) 等,主要应用于光调制和光偏转器。

2.2.5. 非线性光学特性^[2, 10, 2, 20]

晶体在红外、可见、紫外和 X 射线等辐射场的作用

下,会发生电极化。当光强较弱时,极化强度与电场的一次方成正比。在激光问世以前,经典光学定律涉及的均是这种晶体的线性光学性质。晶体的非线性光学特性是在激光问世后才引起重视的。当晶体在强光的作用下,极化强度与电场的关系表达式中可以出现电场的二次、三次以及高幂次项,晶体的这种非线性极化性质就称为非线性光学特性。在强光的作用下,电极化强度 P 与电场强度 E 的关系可表示为:

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots$$

式中 $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$... 等分别称为一阶、二阶、三阶... 极化率。以下简单介绍二阶和三阶非线性光学效应。

(1) 二阶非线性光学效应 二阶非线性光学效应来源于非线性极化中与光波电场的二次方成比例的项:

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} E^2$$

由于物理性能的对称性,在 32 个点群中只有在非中心对称的晶体中才有二阶非线性光学效应。光学倍频、混频和泡克尔斯效应是二阶非线性光学效应的例子。

a. 光学倍频 当晶体受到频率为 ω 、电场强度为 $E = \frac{1}{2} \epsilon e^{-i\omega t} + c \cdot c$ ($c \cdot c$ 表示前一项的复数共轭量,下同) 的光波作用时,在极化强度项 $P^{(2)}$ 中出现频率为 2ω 的成分: $\frac{1}{4} \chi^{(2)} \epsilon^2 e^{-i(2\omega)t} + c \cdot c$ 。由此,基频为 ω 的光经过晶体后产生 2ω 的频率光。

b. 二阶光学混频 (和频和差频) 当晶体受到两束频率分别为 ω_1 和 ω_2 的光波 $E_1 = \frac{1}{2} \epsilon_1 e^{-i\omega_1 t} + c \cdot c$ 和 $E_2 = \frac{1}{2} \epsilon_2 e^{-i\omega_2 t} + c \cdot c$ 的作用后,在极化强度 $P^{(2)}$ 中出现和频 $\omega_1 + \omega_2$ 和差频 $\omega_1 - \omega_2$ 成分。它们各为 $\frac{1}{4} \chi^{(2)} \epsilon_1 \epsilon_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + c \cdot c$ 及 $\frac{1}{4} \chi^{(2)} \epsilon_1 \epsilon_2 e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c \cdot c$ 。由此会辐射产生 $\omega_1 + \omega_2$ 及 $\omega_1 - \omega_2$ 的和频和差频光波。

c. 泡克尔斯效应 当晶体受到频率为 ω_1 的光波 E_1 和恒电场 E_1 同时作用时,在二阶非线性极化 $P^{(2)}$ 中出现 $(2\chi^{(1)} E_1) E_1$ 项,它与线性极化项 $\chi^{(1)} E_1$ 合并得到晶体极化强度中与光波电场成比例的项 $(2\chi^{(1)} E_1 + \chi^{(1)}) E_1$ 。从而晶体的折射率由 $n_0 = \sqrt{1 + 4\pi\chi^{(1)}}$ 改变为 $n \approx n_0 + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} E_1$ 。折射率的变化率 $\Delta n = \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} E_1$ 。

(2) 三阶非线性光学效应 三阶非线性光学效应来源于非线性极化中与光波电场二次方成比例的项: $P^{(3)} = \chi^{(3)} E^3$ 。光学三次谐波和克尔效应是这类效应的例子。

a. 光学三次谐波 频率为 ω 的光波 $E = \frac{1}{2} \epsilon e^{-i(3\omega)t} + c \cdot c$ 作用于晶体, $P^{(3)}$ 中出现频率为 3ω 的

成分: $\frac{1}{3}\chi^{(3)}\epsilon^2 e^{-i(3\omega)t} + c \cdot c$, 由此会辐射产生三次谐波。

b. 克尔效应 当晶体受到频率为 ω_1 的光波 E_1 和恒电场 E_2 同时作用时, $P^{(3)}$ 中会出现与 E_1 的一次方成比例的项 $(3\chi^{(3)}E_2^2)E_1$, 故产生附加折射率 $\Delta n = \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0}E_2^2$, 即折射率的变化与恒定电场的二次方成正比。

2.2.6. 温差电效应^[2, 21]

温差电效应是把内能直接转换成电能(或其逆过程)的现象。它包括塞贝克效应、珀耳帖效应和汤姆逊效应。

(1) 塞贝克效应 如果把两种不同的导体连接成回路, 且两接头的温度不相同时, 则回路中将产生电动势, 并出现电流。温差电动势与两接头的温差及两种材料的性质有关。定义单位温差产生的电动势为温差电动势率, 并以 S_{12} 来表示, 则: $S_{12} = d\theta_{12}/dT$, 式中 θ_{12} 为温差电动势, dT 为温差。

(2) 珀耳帖效应 当有电流通过不同的导体组成的回路时, 除产生不可逆的焦耳热外, 在不同导体的接头处, 随着电流方向的不同, 会分别出现吸热、放热现象。如果电流由导体 1 流向导体 2, 则在单位时间内, 接头处单位面积吸收的热量 $\frac{dQ}{dt}$ 与接头处的电流密度成正比: $\frac{dQ}{dt} = \eta_{12}J$, η_{12} 称为珀耳帖系数, 与接头处材料的性质及温度有关。这一效应是可逆的, 如果电流的方向反过来, 吸热便转变为放热。

(3) 汤姆逊效应 当电流通过均匀导体内温度不同的两点时, 导体中除了产生不可逆的焦耳热外, 还要吸收或放出一定的热量。在单位时间和单位体积内吸收或放出的热量 $\frac{dQ}{dt}$ 与电流密度 j 和温度梯度 $\frac{dT}{dx}$ 成正比, 即: $\frac{dQ}{dt} = \mu j \frac{dT}{dx}$, 式中 μ 为汤姆逊系数, 它与材料的性质有关。

2.2.7. 磁光性^[2, 11, 2, 21]

晶体在磁场中的特性表现为法拉第效应和塞曼效应。处在磁场中的晶体, 当线偏振光束沿磁场方向传播时, 振动面发生旋转的现象, 称为法拉第效应。设磁场强度为 B , 通光面方向晶体的厚度为 d , 则振动面旋转的角度为:

$$\Psi = VBd$$

式中 V 称为费尔德常数, 与晶体的性质、温度以及光波频率有关。若振动面旋转方向与磁场方向成右手螺旋关系, V 取为正值, 即 $\Psi > 0$ 。

置于磁场中的晶体, 当光波通过晶面时, 光谱线在磁场中分裂的现象称为塞曼效应。在足够强的磁场中, 光谱

线会分裂成几条。分裂后的谱线间隔与磁场强度成正比, 谱线的成分沿磁场方向观察是左、右圆偏振光, 而沿垂直磁场方向观察是互相垂直的两线偏振光。任一频率的两种圆偏振光通过晶体时, 都有不同的折射率 n_l (左旋) 和 n_r (右旋), 其振动面在传播中会发生旋转, 转角为:

$$\Psi = \frac{\pi d}{\lambda}(n_l - n_r)$$

式中 λ 是光波波长, d 是通光面方向晶体的厚度。

3. 晶体生长技术

3.1. 晶体生长技术的分类

晶体可以从气相、液相和固相中生长, 按照生长源所处的环境相的不同, 可分为熔体生长、溶液生长、气相生长和固相生长四大类。每一类中的主要生长技术列于表 5 中。

3.2. 晶体生长方法的选择原则

一种晶体可以采用不同的方法从不同的生长体系中生长。因而, 在生长晶体时应选用能满足或部分满足理想条件的生长体系和方法。能够生长出优质晶体的理想体系基本具备的条件是: (1) 晶体为单质或同成分共熔化合物或同成分升华化合物, 满足此条件易获得高质量的晶体。(2) 对于熔体生长, 原料在生长温度下应具有低的蒸气压, 晶体具有低熔点, 这既可使晶体在高真空下生长, 减少污染, 又可节省电耗, 有利于生长高完整性晶体。(3) 对气相生长, 原料在生长温度应具有高的蒸气压, 晶体具有适中的升华温度, 这可提高晶体的生长速度, 降低成本。(4) 晶体具有高的热导率, 这有利于散发结晶潜热, 提高晶体生长速率。(5) 晶体结晶潜热小, 这将加速晶体的生长。(6) 晶体在生长温度与室温之间无相变。这是制备优质晶体的必要条件。

在合成晶体时, 选择最佳生长方法的依据是: (1) 结晶物质的物理性质。包括熔点、一致或非一致熔融、热导率、热膨胀系数、粘度、蒸气压等。(2) 结晶物质的化学性质。包括化学计量或非化学计量组成、相关系和相变、化学稳定性、化学亲和势、离子价态和离子半径、杂质、溶解度、堆垛层错能等。(3) 晶体的结构和晶体的结晶习性。(4) 对晶体质量、尺寸、功能应用要求和经济技术指标等。根据以上综合要求来选择合适的生长方法, 必要时可适当改变原料配比、生长体系的温度、压强等参数, 使之接近理想条件。选择合适的生长方法是成功地生长晶体的首要问题。

3.3. 熔体晶体生长

从熔体中生长晶体是制备大尺寸和特定形状单晶体的最常用技术, 现代技术领域应用的单晶体中很大部

表 5 晶体生长方法分类

晶体生长	熔体生长	籽晶提拉法	<ul style="list-style-type: none"> 自动提拉(CZ) 导模法(EFG) 液封提拉 差径提拉
		泡生法(Kyropoulos)	
		布里奇曼法(坩埚下降法)	
		热交换法	
		冷坩埚法	
	溶液生长	电阻熔融法	
		焰熔法	
		区域熔融法	<ul style="list-style-type: none"> 水平区熔 垂直区熔
		低温溶液生长($T < 400\text{K}$)	<ul style="list-style-type: none"> 降温法 温差法(流动法) 溶剂蒸发法 凝胶法
		水热溶液生长	
	气相生长	高温溶液生长(助熔剂法或熔盐法)($T > 400\text{K}$)	<ul style="list-style-type: none"> 缓冷法 温差法 蒸发法 顶部籽晶法 液相外延
		物理气相沉积(PVD)	<ul style="list-style-type: none"> 升华-凝结法 阴极溅射法 分子束外延法
		化学气相沉积(CVD)	<ul style="list-style-type: none"> 化学输运法 气体分解法 气体合成法 金属有机化学气相沉积法(MOCVD)
		气-液-固生长机制(VLS法)	
		多形体相变法	
	固相生长	应变退火法	
		烧结法	

分是从熔体中生长的。与从溶液、气相和固相中生长晶体相比,从熔体中生长晶体具有生长速度快、晶体的纯度和完整性高等优点。

从熔体中生长晶体的原理是:将欲生长的晶体原料熔化,在一定的受控条件下使之定向凝固。因此,晶体从熔体中生长过程是固液相变过程,即使原子(或分子)从无对称性结构向有对称性结构的转变,这种转变是通过固-液界面的移动而逐渐完成的。

为了获得高质量的单晶体,首先要在熔体中形成一个单晶核(引入籽晶或自发成核),然后在晶核和熔体的交界面上(固-液界面)不断进行原子和分子的重新排列而形成单晶体。只有当晶核附近的熔体温度低于凝固温度时,晶核才能长大,因而采用可控的热梯度,使与晶核接触的生长界面处于过冷状态,而熔体的其余部分则处

于过热状态。使单晶生长得以维持。

从熔体中生长晶体有许多方法,最主要的有提拉法、坩埚下降法、热交换法、冷坩埚法、焰熔法和区熔法等。

3.3.1. 提拉法^[3-1]

又称为引上法、直拉法、Czochralski法,是从熔体中生长单晶的最常用的技术。1917年J. Czochralski首次应用该法生长出金属单晶^[1-7]。目前用此法已生长出许多实用的单晶体,如无位错半导体Si、GaAs单晶和各种氧化物单晶。

提拉法的生长设备如图7所示。坩埚中的原料被加热熔化,熔体要经过适当的过热处理。加热器和热屏要设计得使熔体内部和上部有一个适宜的温度场。将装在籽晶杆上的籽晶浸渍到熔体表层,使籽晶微熔后缓慢向上

提拉, 籽晶杆并以一定速度转动, 目的是搅拌熔体, 获得均匀的热对称性, 使结晶过程在固液界面上连续进行。然后缓慢降低加热功率, 使籽晶逐渐长粗(即放肩阶段)。适当调节加热功率, 使坩埚温度达到恒定时, 晶体进入等径生长阶段。当晶体生长到所需长度后, 升高坩埚的温度, 使晶体的直径缩小, 直到晶体与熔体脱开为止。然后对晶体进行退火处理。

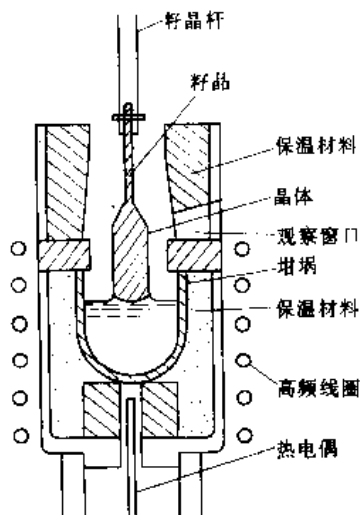


图 7 提拉法生长装置示意图

生长高质量晶体的主要技术要求是: 提拉和旋转速率要平稳, 熔体的温度要精确控制, 晶体的直径可由熔体的温度和提拉速率的大小来调节, 当降低加热功率和拉速时, 晶体的直径就增大, 反之直径就减小。生长晶体的最大尺寸由坩埚的直径、熔体的体积、提拉杆上升的最大距离以及生长晶体最小直径处的强度来决定。

提拉法生长晶体的优点是: 生长过程中可以通过窗口观察晶体的生长状况, 便于精密控制晶体的直径和生长条件; 可选择不同取向的籽晶和采用“缩颈”技术获得不同取向的高质量的大尺寸单晶; 晶体的生长速度较快。其缺点是坩埚对熔体会有不同程度的污染。

(1) 加热与熔体温度控制 常用的加热方法是高频感应加热和电阻加热。高频感应加热可以提供较为干净的生长环境, 并能以很短的时间常数进行精密控温。高频电磁场直接耦合到坩埚或熔体, 坩埚本身既是盛熔体的容器, 又是发热体。对于在低温下不导电的材料, 一般采用辅助加热先把原料加热到本身电导率能和高频场相耦合的温度。一般用水冷的铜管绕成一个间隔均匀的圆柱作为感应线圈。如果生长中要求特殊的温度梯度, 则采用特殊形状的线圈。在高温下多用铍坩埚, 在 1500℃ 以下的生长温度多用钨坩埚。提拉法生长晶体的最高温度以镁铝尖晶石的熔化温度 ($T_m = 2105^\circ\text{C}$) 为生长上限。采用感应加热时, 坩埚壁的温度高, 坩埚内温度梯度大, 局部熔体过热严重。

电阻加热的优点是成本低, 可采用大电流、低电压的电源, 加热器可制作成较为复杂的形状, 以满足晶体生长对温场的要求。当温度在 1500℃ 以上时, 通常用圆筒状的石墨或钨、铌、钼为加热器, 并需要有还原性或中性保护气氛。当温度较低时可采用电阻丝, 硅碳棒(管)、钼硅棒(管)做加热器, 可在氧气氛下工作。用电阻加热, 坩埚内熔体的横向温度梯度小, 生长的晶体的光学均匀性较好, 应力小。缺点是加热元件可能污染熔体。表 6 给出常用的电阻加热元件的温度范围。

表 6 电阻加热元件材料

材 料	最高工作温度, $^\circ\text{C}$	使用条件
镍铬丝	1050	空气中
铁铬铝	1350	空气中
硅碳棒	1350	空气中
铂 丝	1450	空气中
硅钼棒	1650	空气中
钼 丝	1900	中性或还原气氛
石 墨	2000 以上	中性或还原气氛
钨丝(棒)	2000 以上	中性或还原气氛

精密稳定的温度控制是获得高质量晶体的重要条件。采用热电偶、拾波线圈或硅光电池检测温度或功率信号, 通过微机来控制晶体生长的温度。

(2) 晶体直径的自动等径控制^[3, 7, 3.3] 提拉法生长晶体过程中, 当晶体“扩肩”到所需直径后, 维持晶体直径不变地生长下去对于获得优良晶体是很重要的, 因为晶体的突变会引进各种缺陷。晶体直径变化的原因有: 温度的波动、提拉速率、转速、对流情况、冷却水流速以及熔体内对流状态的变化。这些都会引起晶体生长速率的变化, 从而改变晶体直径的大小, 所以这些因素都要严格控制。为了可靠地控制晶体的等径生长, 通常采用自动控制系统, 其原理是设法取出晶体直径变化的信号, 反馈到控制系统自动调整炉温、拉速、转速等影响晶体生长因素, 达到自动控制等径生长。

等径控制的常用方法如下。

a. 在生长过程中称取晶体或熔体重量变化的浮称法、电子称法等, 控制提拉速率和加热功率, 保持晶体等径生长。

b. 电视扫描法。用摄像机监视生长中的直径变化, 取得的信号反馈到控制系统, 改变生长条件, 保持等径生长。

c. 光学方法。用激光束投射到固液界面的弯月面上, 通过反射光的偏转为监控信号, 来控制等径生长。

另外还可测定液面平坦部分的光反射和测定固液界面亮度的变化, 来控制等径生长。

(3) 坩埚、后加热器 坩埚用来盛装熔体。通过改

变坩埚的直径与高度之比,以及坩埚在炉腔中的相对位置,则可改变熔体中液流状态和温度分布。选择坩埚材料必须满足以下几点。

a. 能够承受所需的工作温度,坩埚材料的熔点要比晶体的熔点高出 200℃ 以上。

b. 不污染熔体,不与熔体、生长气氛或炉腔的绝缘材料反应,坩埚用完后容易清洗。

c. 有良好的抗热震性能,具有高强度和物理稳定性及机械加工性能。

采用高频感应加热时,坩埚材料应是导体。对不导电的坩埚,必须使用一衬套作为高频电场的感受器(通常用石墨制作)。

常用的坩埚材料是铂、铈、铌、钼、石墨、二氧化硅(石英)或其他高熔点氧化物材料。铂、铈和钼坩埚主要用于生长氧化物、碱金属和碱土金属的卤化物单晶。石墨、石英或其他高熔点氧化物材料坩埚主要用来生长半导体和金属单晶材料。石墨和钼坩埚不能在氧化气氛下使用,在真空中石墨坩埚使用温度可高达 2500℃。铈坩埚可在弱氧化气氛下使用。玻璃态碳具有导热性能好、耐腐蚀、氧化速率极低等优点。其他材料的坩埚则不受生长气氛的限制。铈在 2200℃ 以上时就开始挥发,因而最好在 1500~1800℃ 温度范围内使用。如果坩埚材料不能满足晶体生长的条件时,可选用无坩埚技术,如悬浮区熔法、火焰法或冷坩埚技术。表 7 列出了常用的坩埚材料及其使用的最高工作温度。

表 7 常用坩埚材料的性能^[3,4]

材 料	热导率 W/(m·K)	线膨胀系数 ×10 ⁻⁶ K ⁻¹	最高工作 温度,℃	抗热 冲击性
氧化铝	16.748	8	1900	好
氧化铍	1.6×10 ³	8.4	2300	良好
氮化硼	5.02	0.2~3	1700	很好
氧化镁	4.19~8.38	25	2600	好
石 英	1.38~2.67	0.5~0.6	1250	很好
氮化硅	1.24	6.4	1850	很好
氧化钽	4.18	6	2800	好
氧化锆	1.97	4.5	2300	良好
石 墨	8	2~3.5	2600	很好
铈	160	6.8	2200	很好
钼	135.5	5	2400	很好
铂	73	9.6	1600	很好

在晶体生长过程中,熔体的温度相当高,因而,系统必须保温,目的是降低加热功率,减少发热体的挥发。一般在坩埚周围与底部,以及发热体周围要用适当的绝热材料保温,如 ZrO₂、α-Al₂O₃、MgO 粉末或其制品。绝热材料在使用前要经过适当的高温处理,以便尽量使挥发物蒸发掉。

为了调节晶体和熔体中的温度梯度,减小晶体中的热应力,晶体生长系统中一般都采用后热器装置。后热器分为自热式和隔热式两种。自热式一般为圆柱状或伞状;隔热式(隔热板、保温盖)用高熔点氧化物或多层钼片反射器构成。后热器放在坩埚上部,生长的晶体逐渐进入后热器,生长后的晶体在其中退火并冷却至室温。

(4) 熔体材料挥发的控制^[3,5,6] 生长含有 VI 族元素的化合物和 III~V 族化合物单晶过程中,熔体往往具有挥发性和离解性。材料的挥发改变了熔体的化学配比,从而影响生长单晶的质量。在生长具有较高蒸气压或离解压的材料(如 GaP、InAs、GaAs)时,有人采用了液相覆盖技术和高压单晶炉^[3,5]。这种方法称为液封提拉法(LEC),这是提拉技术的一项重要进展。其生长装置与提拉单晶炉相似,但能耐高压。生长晶体时,晶体炉内的压力高于熔体挥发组分的离解压,同时用一层不易挥发的液相材料覆盖着熔体。要求覆盖物质的密度要小于熔体密度,且透明,对熔体、坩埚和气氛是化学惰性的,能够浸润晶体和坩埚,有较大的粘度,最好的覆盖物是 B₂O₃。高压单晶炉可承受 15MPa 的压力。生长晶体时,籽晶下降穿过 B₂O₃ 覆盖液层,到达两种液相的交界面处,并在此处生长晶体。当提拉晶体通过覆盖层而上升时,晶体的表面也粘附一薄层 B₂O₃,它可防止晶体冷却时挥发。这种封液提拉技术多用于生长 III~V 族,某些 II~VI 族和 V~VI 族化合物^[3,6]。

3.3.2. 导模法

导模法又称边缘限定薄层供料生长法(edge-defined film-fed crystal growth method),简称 EFG。1959 年 Stepanov^[3,7]首先描述了这一方法,后来 Labell 等人^[3,8]对导模技术做了重大发展,实现了“边缘限定薄膜生长”技术。这是一种定型晶体的生长方法,实质上是控制晶体形状的提拉法,可直接从熔体中拉制出所需要的形状和尺寸的晶体。该法降低了晶体的切割、成型等机械加工成本,减小了晶体的损耗,提高了晶体的利用率。图 8 是导模生长示意图。

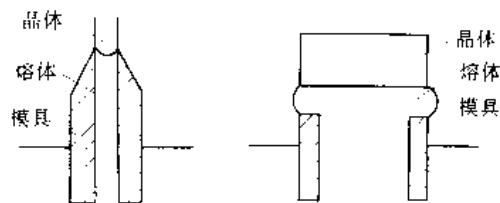


图 8 导模法生长示意图

导模法生长的装置与提拉法基本相同,所不同的是在拟生长的单晶物质熔体中,垂直地放入顶面与所生长单晶的截面形状相同的空心模具(导模)。所用的模具材料应能为熔体充分润湿而又不发生化学反应。当润湿角

满足 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 条件时, 熔体在毛细管作用下上升到模具顶部端面形成一层薄的熔体层。将一定向籽晶浸渍到熔体中, 当籽晶向上提拉时, 熔体不断在籽晶上凝固结晶, 便可提拉出截面与模具顶端截面形状相同的晶体。

选择顶面形状不同的模具, 可以生长出各种尺寸的片状、杆状、管状等异形晶体, 如各种形状的 Si、Ge、GGG、 Na_2O 、 TiO_2 ^[3,9]、白宝石和铌酸盐单晶。

一般使用钼、钨、铌等材料制作模具, 熔体在模具中能上升的高度 h 应由下式确定:

$$h = 2\gamma \cos \theta / \rho d g$$

式中, γ 为表面张力, θ 为润湿角, ρ 为熔体密度, d 为模具的毛细管直径, g 为重力加速度。在用钼制作坩埚和模具时要通入氩气保护。钼具有价格低廉、机械性能好和易于加工等优点。使用钨和铌时需要采用氦气作保护气氛。

日前用导模法生长各种形状的白宝石晶体已实现生产过程自动化、连续化和多组生长的高水平。实现了连续不断地向坩埚中补充供给原料的技术, 使坩埚中的液面恒定在一个不变的水准上, 保证了晶体生长的连续进行。已能生长出宽度为 0.3m、长为 1m 以上的片状晶体, 一次生长出 1m 长的 16~32 片状晶体, 直径为 0.25mm 的 64 根白宝石单晶纤维。有的一次可生长出数十根白宝石棒。用该法还能生长刚玉宝石类纤维单晶^[3,10,11]。

如果导模用的模具材料与熔体不润湿, 用向上提拉方法难于生长出形状与导模截面相同的晶体, 这时可由导模下端引拉出晶体, 这种方法称为下引导法 (inverted stepanov technique)。

导模法提拉晶体过程中, 籽晶杆没有转动, 坩埚在单晶炉内保持静止。该法具有很高的一维生长速率, 可得到成分均匀的晶体。

3.3.3. 泡生法

泡生法又称 Kyropoulos 法、受冷籽晶法。是 S. Kyropoulos 于 1926 年首先描述的^[3,12]。此法的原理和所用的生长装置、加热方式、坩埚等, 基本上与提拉法相似, 图 9 示出了典型的生长装置。装有生长原料的坩埚置于生长炉内, 加热使料熔化。将通水冷却的片状籽晶放于

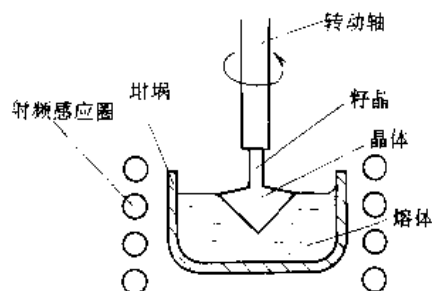


图 9 泡生法生长示意图

熔体中, 籽晶表面微熔后, 调整温度, 使籽晶与熔体的固液界面温度低于凝固点, 则熔体开始在籽晶上结晶, 并沿着籽晶的径向生长, 达到预定的直径后, 缓慢降温, 使固液界面处的等温面向下移动, 于是晶体长厚。结晶时所产生的潜热主要是通过水冷的籽晶杆传出, 有时旋转晶体以改善熔体的温度分布。

泡生法与提拉法不同之处是籽晶下到熔体后不提拉, 泡在熔体中靠冷却籽晶生长晶体。生长的晶体短而粗, 直径可达坩埚直径的 80~90%。常用于生长应用于光学器件的碱金属卤化合物晶体, 生长速度一般约为 10mm/h, 能获得光学质量的晶体, 但是晶体常含有低角晶界和来自坩埚的污染。有时在熔体中加适量的助熔剂生长诸如 KNbO_3 、KTN (钽铌酸钾) 之类的晶体^[3,12]。在此基础上发展起顶部籽晶法 (top-seeded solution growth method, TSSG) (参见熔盐法)。

3.3.4. 坩埚下降法

坩埚下降法又称定向凝固法、布里奇曼法 (Bridgman-Stockbarger), 布里奇曼 (1925 年) 首次用该法生长金属单晶体, 后经 Stockbarger 改进用于生长碱金属卤化物、氧化物晶体。这是一种应用广泛的晶体生长技术。其基本原理是将装有原料的圆锥形坩埚放入分成低温区和高温区的梯度炉内, 坩埚先在高温区将原料充分熔化后, 然后缓慢从高温区移向低温区, 使熔体下降经过一个陡变的温场 (见图 10)。在达到凝固温度时, 坩埚底部的尖端处首先生长出晶核。随着坩埚不断向低温区移动, 固液界面则由下向上移动, 使坩埚内的熔体全部结晶成一块整块单晶体。凝固过程中固液界面的移动方式也可以是坩埚不动, 而使加热器由下向上移动, 使熔体通过一个温度梯度场, 使熔体由下至上结晶。

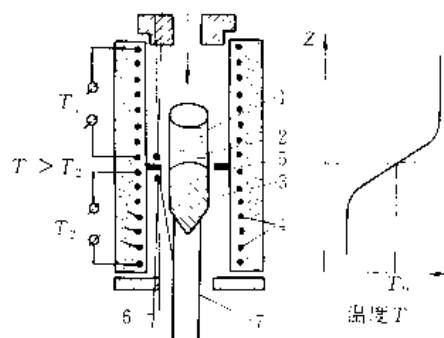


图 10 坩埚下降法装置与温场示意图

1—坩埚; 2—熔体; 3—晶体; 4—加热器;
5—热屏; 6—热电偶; 7—下降装置

若将坩埚固定于温度梯度均匀的生长炉内, 当原料完全熔化后缓慢降温, 使一端首先结晶, 然后逐渐扩展到

整个熔体, 此时该法称为温度梯度法。

坩埚下降法晶体的结晶是靠温度梯度造成的局部过冷度来实现的。温度梯度的大小直接影响晶体的生长速度和晶体的质量, 晶体的生长速度 v 和温度梯度的关系近似由下式表示:

$$v = \frac{dT}{dz} \frac{k_s - k_l}{\rho_m L}$$

式中 $\frac{dT}{dz}$ ——固液界面处的温度梯度;

k_s, k_l ——分别为晶体和熔体的热导率;

ρ_m ——熔点附近熔体的密度;

L ——生长单位质量的晶体所放出的结晶潜热。

可见, 随着温度梯度的增大, 晶体的生长速率越快, 同时也有利于抑制组分过冷。理想的轴向温度分布如图 10 所示。要尽量保持高温区的温度比晶体熔点高 $50 \sim 100^\circ\text{C}$, 低温区的温度比熔点低 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 。熔体的结晶区域一般在高温区和低温区之间温度梯度大的那段区间, 即热屏(隔热板)处进行。固液界面保持微凸面形状, 这样有利于晶粒的淘汰, 使晶体比较完整均匀。另外高、低温内部也要保持有不大的温度梯度, 这样既可避免熔体上部结晶, 又可避免在低温区晶体中产生应力。

与提拉法相比, 坩埚下降法可以把熔体密封在坩埚内, 因而熔体挥发小, 成分容易控制, 适于生长大尺寸晶体, 也可以一炉同时生长出几块晶体, 生长工艺容易掌握, 因此是生长光学晶体^[3, 14]、闪烁晶体等众多晶体的最主要方法。其缺点是不适于生长结晶时体积增大的晶体, 晶体中通常有较大的内应力, 生长过程难于观察, 生长周期较长。

该法对坩埚材料的特殊要求是其热膨胀系数应小于晶体材料的热膨胀系数; 坩埚内壁要光滑; 生长完毕后晶体与坩埚易于分离。

当采用水平横向移动的舟形坩埚时, 就称为水平布里奇曼法^[3, 14, 15]。生长晶体时, 舟形坩埚中装满原料, 其顶部锥端放一籽晶, 原料熔化后, 坩埚沿水平方向由高温区向低温区移动, 使熔体逐步结晶, 如图 11 所示。加热器要设计为使温度梯度能保证有一相对平坦的固液界面, 排杂在固液界面前面进行, 此法成功地生长出质量为

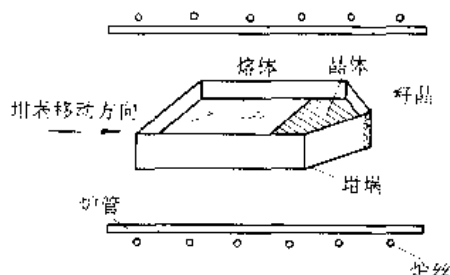


图 11 水平布里奇曼法示意图

2kg, 尺寸为 $217\text{mm} \times 90\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的白宝石单晶^[3, 1]。

3.3.5. 热交换法

热交换法简称 HEM 法, 其生长过程是: 将坩埚固定于温度梯度均匀的单晶炉内, 在坩埚底部中心位置放入籽晶。在籽晶与坩埚底部接触处安装有用气冷或水冷的热交换器装置。热交换法生长装置如图 12 所示。

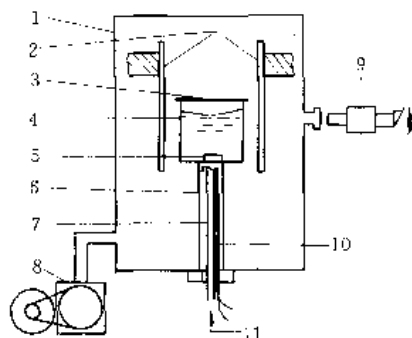


图 12 热交换法生长装置示意图

1—真空炉壳; 2—加热元件; 3—耐熔金属盖;

4—耐熔金属坩埚和熔体; 5—晶种; 6—热交换器;

7—钨管; 8—真空泵; 9—高温计; 10—热电偶; 11—氦

坩埚内装满原料, 加热熔化, 使籽晶稍熔, 并与原料熔体熔成一体, 然后通入气体(或水)冷却籽晶。熔体开始在晶籽上凝固结晶, 晶体开始生长, 同时降低坩埚温度, 固液界面开始缓慢扩大覆盖坩埚底部, 形成近似于椭圆面形状。随着坩埚底部低温区的逐渐扩大, 熔体自上部的高温区至下部的低温区形成了一个温度梯度分布, 其梯度的大小与通入的冷却气体(或水)的流量有关, 只要精确地调节冷却气体的流量, 就会在坩埚中形成一个适合晶体生长的温场。在适宜的温场下, 固液界面位置由下向上推移。待熔体全部凝固后, 就形成以晶籽为核心的充满整个坩埚的块状晶体。

在热交换法中, 晶体的温度梯度是由热交换器控制, 熔体中的温度梯度是由炉温控制。该法的另一特点是固液界面浸在能吸收热和机械扰动的熔体中, 致使固液界面有一个均匀的温度梯度^[3, 16]。

热交换法生长晶体过程中温度场的分布与重力场相反, 因而熔体中没有对流作用发生, 从而保障了晶体基本上是在稳定状态下生长, 有利于生长高质量的晶体。该法适合于生长大块单晶体^[3, 17, 3, 18]。质量为 48kg, 直径为 31.8cm, 厚度为 12.7cm 的白宝石单晶就是用此法生长的。

3.3.6. 冷坩埚法^[3, 14, 3, 19]

冷坩埚法又称熔壳法, 是一种没有专门坩埚的熔体

生长改进形式。该法是采用原料本身熔化后形成一层熔壳作为盛熔体的坩埚。因而,冷坩埚技术成功地克服了生长高熔点晶体材料不易找到合适坩埚的困难,也避免了其他晶体生长方法存在的坩埚材料对熔体的污染。该法可生长熔点高达 3500℃ 以上的晶体材料,生长的晶体纯度很高。

冷坩埚通常由多根水冷紫铜管瓣所围成的圆柱状坩埚组成,原料放于其中,采用高频感应加热,坩埚中的物料由感生电流(涡流)而自热加热使原料熔化。最外层由于水冷而形成一层熔壳,起到坩埚的作用。然后可采用提拉或下降法生长晶体。图 13 是冷坩埚生长过程的简图。对于在非熔融状态下不导电的非金属材料,在生长时需要在原料中心部位加入少量的金属块(环、粉末),使高频电磁场能耦合到金属中,产生涡流,使金属熔化,从而使其周围的原料被加热而部分熔化,转成导体,最后使全部物料熔化。

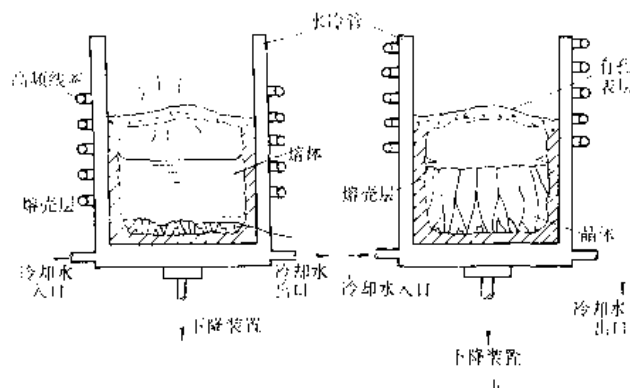


图 13 冷坩埚生长装置示意图

a. 物料熔化; b. 晶体生长

以生长立方 ZrO_2 晶体为例,将 ZrO_2 粉末和一定量的稳定剂 Y_2O_3 混合压块,放入冷坩埚内。原料上部中央放入少量的金属 Zr 片(或粉末)。采用高频感应加热熔化原料。 ZrO_2 的熔点是 2700℃,而在大约 1500℃ 时变成良导体。原料中的金属 Zr 在高频电场感应加热而熔化后,在 ZrO_2 原料内形成一个熔泡,使周围原料获得大于 1500℃ 的温度而变成导体,金属 Zr 片被氧化后添加到原料中。随若吸收功率的增加,熔化量不断扩大,靠近最外层的水冷管的物料结成一层熔壳外,其余物料全部熔化。然后缓慢减小加热功率,坩埚缓慢地下降到感应线圈外,坩埚底部的熔体首先冷却凝固在底部形成晶核,随坩埚的下降,晶核不断长大而生长出结晶块。该法每炉可生长出数公斤到几十公斤的晶体块。

用此法生长的高熔点氧化物单晶如 Al_2O_3 、 Sc_2O_3 、 TiO_2 、 HfO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Sc}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和各种

稀土元素氧化物。从冷坩埚中用提拉法生成晶体的唯一成功例子是生长出 Al_2O_3 单晶。

3.3.7. 内电阻熔融法

内电阻熔融法(internal resistance electric method)又称埋弧熔化法或弧光放电技术(submerged arc and arc-discharge techniques),或称内热法。它是一种不用坩埚的高温熔融生长晶体的方法,特别适用于生长腐蚀性强的,而用其他方法难以生长的高熔点晶体。生长炉如图 14 所示。炉壳可用耐火砖或双层钢板制成,其中间通有循环水。炉中装有 3 对石墨电极即横电极 6、竖电极 3、发热电极 2。熔炉装满原料后,横电极接通电源,初始导电靠石墨发热电极 2,使它周围的物料熔化,其后该电极因氧化被烧断,从而通过竖电极过渡到熔体导电,随输入功率的增加,熔体逐渐扩大,由热电偶测定熔化界面位置,当熔化接近炉底时,断电自冷,熔体开始结晶,最后全部生长成晶体块。

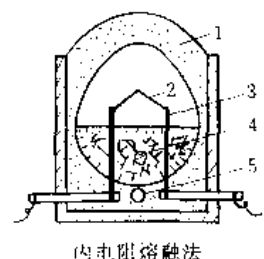


图 14 内电阻熔融法生长炉

1—未熔生料; 2—石墨发热电极; 3—石墨竖电极;
4—晶体块; 5—铂-铂铑热电偶; 6—石墨横电极

该法的优点是:不使用坩埚,工艺简单,成本低,生长晶体的规模不受限制,从每炉生长质量不足 1kg 到数十吨的晶体,便于大规模工业化生产。中国用此法工业化生长了氟金云母 $[\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{14})\text{F}_2]$ 晶体^[3,20]。用该法成功地生长出 MgO 、 CaO 、 SrO 、 ZrO_2 和 BaO 单晶体^[3,21],还适用于生长氟闪石、翡翠 $[\text{Be}_3\text{Al}_2 \cdot (\text{SiO}_3)_6]$ 、钽长石 $(\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ 、硅酸铅钾 $(\text{K}_4\text{Pb}_4\text{Si}_6\text{O}_{24})$ 、钛酸钾 $(\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13})$ 、镁橄榄石 $(2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2)$ 、莫来石 $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ 等矿物单晶体。

3.3.8. 焰熔法

焰熔法^[3,22](flame fusion method)又称为火焰法。1962 年 A. 维尔纳叶(A. Verneuil)首先用此技术生长出白宝石单晶,因而又称为维尔纳叶法。图 15 是焰熔法生长装置结构示意图,图中 a, b, c, d 分别为生长柱状、管状、盘状和片状晶体的装置。拟生长的原料粉装在振动料斗内,由小锤周期性敲打使料粉落下进入氢、氧火焰的燃

烧室而被熔化,落在保温炉内籽晶杆顶部的籽晶表面上,形成一层熔化层,随着籽晶杆的缓慢下降(下降速度3~10mm/h),籽晶上的熔层结晶生长出晶体。

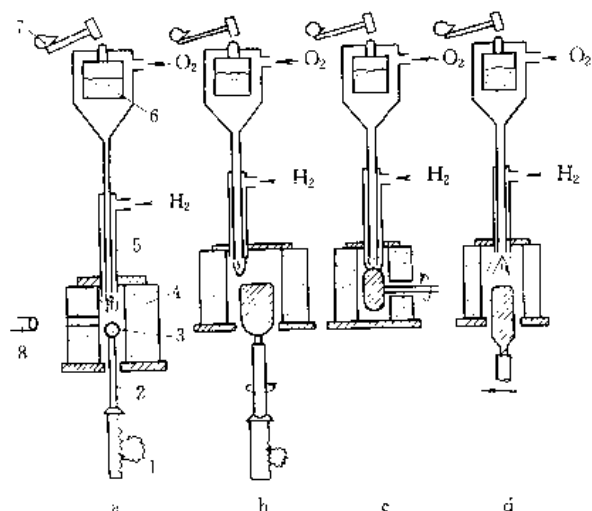


图15 焰熔法生长装置示意图

1—下降机构;2—籽晶杆;3—晶体;4—炉体;
5—燃烧室;6—料斗;7—振动装置;8—测高计

晶体的生长速度的快慢决定于粉料的供应量。生长晶体的直径或形状则与氢氧火焰的形状、结晶台的位置有关。整个工艺的关键是:控制氢、氧气体的流量、下降速度,结晶台位置的稳定和彼此间的协调配合。

焰熔法的优点是不用坩埚,避免了坩埚对晶体的污染;生长速度快;设备简单,操作方便,并在生长中能直接观察晶体的生长状况。适用于生长各种高熔点氧化物^[3,23],如工业用的红宝石、白宝石及尖晶石、金红石、钛酸锶晶体等上百种晶体。

该法的缺点是:由于生长过程中氢氧火焰难于稳定控制,生长界面处存在着较大的温度梯度,致使生长的晶体光学均匀性较差,晶体中残余应力较大,散射颗粒多,存在低角晶粒间界和孪晶等缺陷。通常在晶体生长面附近安装一辅助加热的后加热器,以减小生长界面的温度梯度。使生长后的晶体在1900~2000℃的温度范围内退火,缓慢冷却至室温,可部分消除晶体中的残余应力,减少晶体中的缺陷。

采用辐射加热、等离子体加热或电弧加热,可扩大该技术的应用范围。

3.3.9. 区域熔融法

区域熔融(简称区熔)法最早是根据溶质分凝原理用于材料的提纯,后来用于生长单晶。此法可以生长出纯度很高的高质量晶体。该法可分为水平区熔法和垂直区熔法两种,图16为晶体生长示意图。

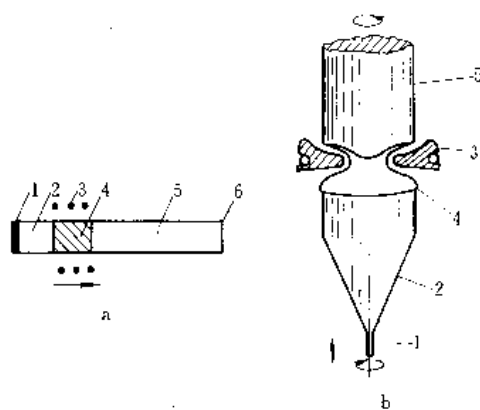


图16 区域熔融法示意图

a. 水平区熔法; b. 垂直区熔法
1—籽晶; 2—晶体; 3—加热器; 4—熔体;
5—料棒; 6—料舟(坩埚)

在区熔法中根据所生长晶体的不同,可采用高频感应加热、电阻加热、电子轰击、卤灯和激光聚焦加热等多种形式^[3,24]。图17示出区熔法中椭圆聚焦加热的生长装置。高频感应加热一般采用单匝线圈直接耦合到原料棒上,容易控制生长界面形状,从而得到高质量晶体。

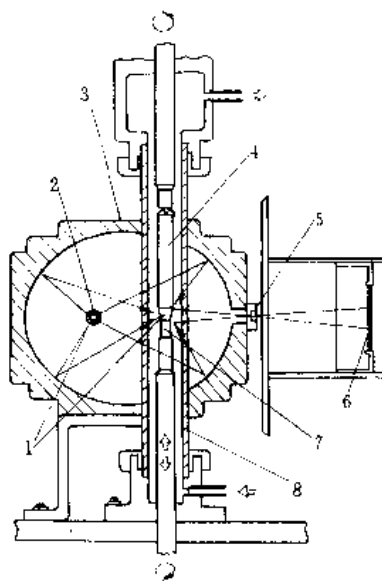


图17 氙灯聚焦加热的区熔法晶体生长装置示意图

1—焦点;2—卤灯;3—椭圆面镜;4—原料棒;
5—透镜;6—屏;7—籽晶;8—石英管

水平区熔法是将原料放在水平的料舟内,料舟的一端放置籽晶(如果结晶材料容易结晶可以不用籽晶),将原料与籽晶接触的区域熔化,使籽晶微熔,以便提供一个清洁的生长表面,然后逐渐移动容器或加热器,使熔区不断向远离籽晶的低温方向移动,从而在生长界面附近产

生一个温度梯度,使熔体不断结晶。水平区熔中要求容器与熔体不起反应。该法缺点是容器易于对晶体污染,如果容器与晶体热膨胀系数不同时,则可能在晶体中引起应力。

垂直区熔法是将拟生长单品的原料棒垂直放入加热器内,料棒下方与籽晶接触,加热使接触部分熔化,熔区形成一层较薄的熔体,熔体在自身表面张力的作用下保持悬浮的熔化状态。随着熔区沿棒逐渐向上移动,即可在籽晶上结晶出纯度很高的单品,生长直径一般不超过20mm。这是一种不用坩埚的区熔法。

区熔法可用于半导体、金属、氧化物等许多单晶体的生长^[3,25],而且生长的晶体的纯度很高,避免了坩埚对熔体的污染。

3.4. 溶液晶体生长

从溶液中生长晶体的基本原理是:将晶体的原料溶解在溶剂中,使溶液保持一定的过饱和度,在过饱和溶液中生长晶体。根据晶体生长过程中溶液所处的温度和所选用的溶剂的不同,溶液生长方法可分为低温溶液生长、水热溶液生长和高温溶液生长。

3.4.1. 低温溶液生长

将在低于400K温度以下的溶液中的晶体生长称为低温溶液生长。工业结晶中,如海盐、食糖及各种固体化学试剂的生长都采用这一技术。工业结晶希望得到大量高纯度和颗粒均匀的多晶体,其晶粒的尺寸通常很小,不要求结晶体的完整性,是靠自发成核或加入粉末状晶种来促进生长,因此,不可能直接用来生长高度完整性的大单晶。与工业结晶不同,人工晶体生长中的溶液生长则要求从溶液中培育出各种高度完整、均匀的大尺寸单晶体。

低温溶液中培育单晶的优点是:晶体可以在远低于其熔点的温度下生长;加热器、容器易于选择,生长设备简单,可直接观察生长的全过程;生长的晶体晶形完整,容易生长大块的均匀性好的单晶体。其不足之处是:溶液的组成较多,影响晶体生长的因素较复杂;晶体生长速度慢,单晶的生长周期较长;从水溶液中生长出的晶体易于潮解,而且使用温度范围窄。

从低温溶液中生长晶体的关键因素是控制溶液的过饱和度,只有在稳定的过饱和溶液中才能生长出高质量的单晶。低温溶液中的晶体生长方法主要有:降温法、温梯法、蒸发法和凝胶法。结晶物质的溶解度和温度系数是选择生长方法和生长温度的重要依据。对于溶解度温度系数很大的结晶物质可采用降温法;如果结晶物质的溶解度一般,而温度系数很小或为负值,则采用恒温蒸发法;对于溶解度很小(难溶物质)的结晶物质可采用凝胶法。

溶剂的选择是生长高质量晶体的重要因素,选择溶

剂一般要综合考虑以下几个方面:溶剂对溶质要有足够的溶解度,一般要求在10~60%范围内;合适的溶解度温度系数;溶剂的纯度和稳定性要好,不与溶质起化学反应,对容器无腐蚀性等;溶剂的挥发度小(除采用蒸发生长外),粘度和毒性小,价格便宜;有利于晶体生长。同时能满足上述要求的溶剂是很难找到的。

水是一种非常理想的溶剂,它能溶解许多盐类,稳定性好,粘度小,无毒,而且容易通过改变温度和移去溶剂的方法控制溶液的过饱和度,因而是最重要最常用的溶剂。水在高温下易于挥发,这可采用将生长装置密封,或在水溶液表面上放一层油进行密封的方法来解决。

其他常用的溶剂还有重水、乙醇、丙酮、四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯等。有时还可选用两种或多种溶剂的混合物,如乙醇-水、乙醇-甲苯等为溶剂。表8列出了几种常用溶剂及其有关性质^[3,26]。

表8 几种常用溶剂及有关性质

溶 剂	熔点,K	沸点,K	备 注
水	273.1	373.1	无毒、廉价
丙酮	178.1	329.6	易燃
乙醇	155.8	351.6	易燃
苯	278.5	353.1	易燃、有毒
四氯化碳	250.3	249.9	有毒
甲苯	178	383.6	易燃、有毒
二硫化碳	164.5	319.4	易燃
重水(D ₂ O)	276.9	374.5	价格贵
汞	234.2	629.7	有毒
甲醇	175.2	377.7	易燃、有毒

(1) 降温法 降温法适用于溶解度和温度系数都较大的结晶物质,生长装置如图18所示。在饱和溶液中加入晶种,以一定的速率降低溶液的温度,使溶液过饱和,进而析出的结晶营养料(溶质)不断在籽晶上结晶,使晶体得以生长。为了减小育苗器内的温度波动,将育苗

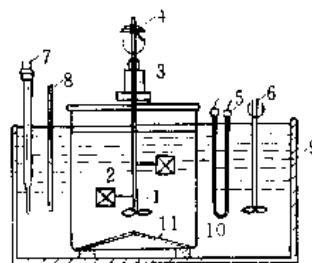


图18 溶液降温法生长装置

- 1—晶杆; 2—晶体; 3—转动密封装置; 4—塔轮;
5—加热器; 6—搅拌器; 7—控制器; 8—温度计;
9—水槽; 10—育苗器; 11—有孔隔板

器置于水槽内。悬挂籽晶的支架上带有搅拌叶片,通过支架的转动对溶液进行搅拌,以使溶液温度均匀,使生长中的晶体各晶面在过饱和溶液中获得均匀的营养料供应。为防止溶液蒸发和外界污染,整个育晶器装置应严格密封。

该法的操作关键是:测准溶液的过饱和度和 pH 值;溶液要充分过热、消除微晶,提高溶液的稳定性;要高精度控温;掌握好降温速度,使溶液始终处于准稳区内,并维持合适的过饱和度,使晶体正常生长。典型的生长速度为 $0.5 \sim 1 \text{ mm/d}$, 生长阶段降温速率为 $0.02 \sim 0.10 \text{ K/d}$ 。生长周期长。因晶体生长过程中不加原料,故晶体的尺寸受到限制。要生长更大的晶体,可用流动法。

(2) 流动法 又称温差法或环流法。它是采用不断循环流动的溶液使育晶器内溶液保持一定的浓度和温度,使晶体处于一定的过饱和度的溶液中进行生长。该法将溶液配制、过热处理、单晶生长等操作过程分别在整个装置的不同部位进行,构成一个连续的流程。生长装置如图 19 所示。整个装置由生长槽 I、饱和槽 II 和过热槽 III 组成。饱和槽 II 是用来配制饱和溶液的,其温度高于生长槽 I。槽 II 中的原料在不断搅拌下溶解,使溶液在较高温度下饱和,然后经过滤器进入过热槽 III,经过热后用泵将溶液输入生长槽 I,溶液在生长槽 I 所控制的温度下处于过饱和状态,析出溶质使晶体生长。变稀的溶液由生长槽 I 流回到饱和槽 II 重新溶解原料至溶液达到饱和,再进入过热槽 III,如此循环流动,使生长得以持续进行。

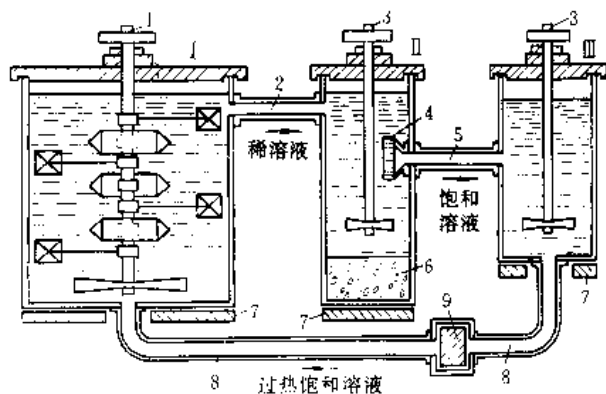


图 19 流动法生长装置

I—生长槽; II—饱和槽; III—过热槽

1—籽晶杆; 2, 5, 8—连接管; 3—搅拌器; 4—过滤器;
6—营养料; 7—底座; 9—泵

此法的优点是溶液的生长温度和过饱和度固定,调节方便,晶体始终在最合适的饱和度下恒温生长,温度波动较小,生长的晶体均匀性较好。可用于大批量的晶体生长,也可在大尺寸生长槽内培育大尺寸的晶体,如尺寸为 $400 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times 600 \text{ mm}$ 的磷酸二氢钾 (KDP)^[3, 27] 和尺寸为 $44 \text{ mm} \times 36 \text{ mm} \times 68 \text{ mm}$ 的尿素大单晶^[3, 28]。此法

也常用于实验室中进行晶体生长动力学研究。

(3) 溶剂蒸发法 对溶解度较大而溶解度温度系数在零附近的晶体,需用溶剂蒸发法生长。生长晶体的原理是:在一定的温度和压力下使溶剂不断蒸发,用控制溶剂蒸发量的多少来保持溶液的饱和度,以保持溶液处于过饱和状态,使晶体不断生长。蒸发法和流动法一样,晶体生长是在恒温条件下进行的,不同的是流动法采用不断向生长槽补充溶质的办法,而蒸发法则是从生长槽内蒸发掉溶剂的方法,以保持生长槽内溶液具有一定的过饱和度,维持晶体生长顺利进行。

溶剂蒸发法生长装置如图 20 所示。在等温条件下,溶液中的溶剂挥发至生长槽上部,凝结后沿槽内壁流入容器 3 内,若流满容器,多余者将溢出流回溶液。用排液管按一定的速率排出容器 3 内的溶剂,控制溶剂蒸发量,使溶液始终处于准稳区,维持生长槽内溶液一定的过饱和度,使晶体不断生长。应注意,排出溶剂的速度要小于冷凝速度。

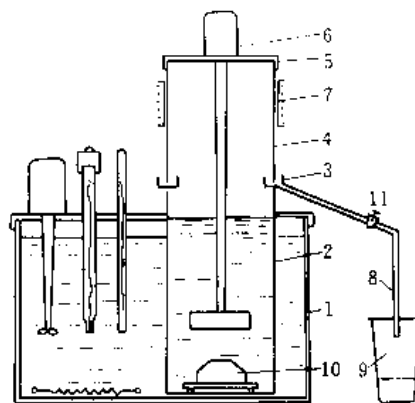


图 20 溶剂蒸发法生长装置

1—恒温槽; 2—生长槽下部; 3—溶剂容器;
4—生长槽上部; 5—顶盖; 6—搅拌马达; 7—加热器;
8—排液管; 9—烧杯; 10—晶体; 11—阀

如果所用的溶剂有毒或易燃,冷凝时必须采用特殊的保护措施。室温下用溶剂蒸发法培育晶体时,也可采用减压蒸发法。倍频晶体 LiIO_3 和压电晶体 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等均可用蒸发法生长。

(4) 凝胶法^[3, 29, 30] 又称扩散法或化学反应法。该法是 Liesegang 在 1914 年首先提出的。它是以凝胶作为扩散和支持介质,在一些溶液中进行的化学反应通过凝胶扩散缓慢进行。其生长过程是将两种可溶性的反应物扩散到一种凝胶中,进行复分解或其他类型的反应,自发成核,形成一种非溶性的结晶反应物由凝胶中析出。最常用的凝胶是硅胶。该法适用于生长溶解度很小的,且不适用于用其他方法生长的材料。

酒石酸钙 ($\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 晶体生长如图 21 所

示, CaCl_2 及 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 的浓溶液分别置于装有硅胶的 U 形管两端, Ca^{2+} 和 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 离子通过凝胶扩散到容器中相遇而生成 $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

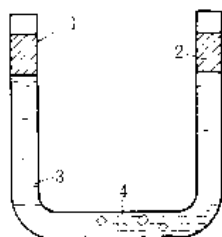


图 21 凝胶法生长示意图

1— CaCl_2 浓溶液; 2— $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 浓溶液;
3—凝胶; 4— $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体

凝胶法生长晶体的关键之一是避免过多的自发成核。该法的设备及操作简单, 生长出的晶体质量较好, 但生长速率低, 难以得到大块晶体。该法是研究新晶体材料和培养籽晶的一种理想方法。

3.4.2. 水热溶液生长

水热溶液生长法又称水热法或热液法。是在较高温度和压力下, 从过热溶液中培育难溶晶体的一种方法。该法的基本原理是在较高温度和压力下, 将原料溶解, 依据原料在溶液中溶解度随温度变化的性质, 利用温度差或降温手段得到过饱和溶液, 从而使晶体生长。主要用于培育通常条件下不溶于水或溶解度非常低的材料, 如刚玉宝石 (Al_2O_3)、方解石 (CaCO_3)、磷酸铝 (AlPO_4)、磷酸钛氧钾 (KTiOPO_4) 以及一系列磷酸盐、硅酸盐、钨酸盐类晶体材料。水晶 ($\alpha\text{-SiO}_2$) 已成功地采用水热法进行工业化生长^[3, 30~3.32]。

水热法生长晶体的主要设备是高压釜, 其构造如图 22 所示。以生长水晶为例, 将天然碎水晶块作为原料, 放入温度较高的高压釜底部的溶解区, 籽晶悬挂于温度较低的高压釜上部的生长区内, 釜内填充一定装满度的溶剂 ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)。控制釜底部的温度保持在 $360 \sim 380^\circ\text{C}$, 上部温度为 $330 \sim 350^\circ\text{C}$, 并使釜内压力保持为 $110 \sim 160\text{MPa}$ 。生长区与溶解区之间装有带孔的金属圆盘, 其作用是增大上、下部的温差, 使整个生长区获得均匀的质量交换, 提高生长速度。由于釜内上、下部溶液之间存在着一定的温度差, 所以釜内溶液产生强烈的对流, 将底部的饱和溶液带到上部生长区, 并形成过饱和溶液, 致使籽晶生长。在上部生长区降温后析出溶质的溶液又流回底部溶解原料, 如此循环往复, 使晶体持续生长。当晶体生长完毕后, 缓慢将温度降至室温, 打开高压釜, 取出所生长的晶体。

该技术的关键是温度和压力的控制。当前已使用微

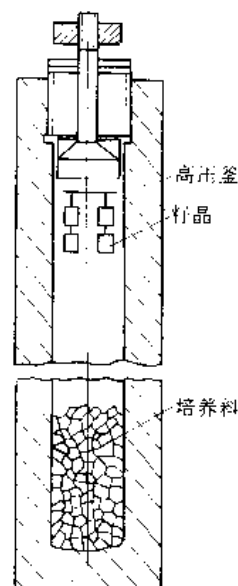


图 22 水热法生长晶体装置示意图

机对生长过程进行程序控制。与用熔体技术生长的晶体相比, 水热生长的晶体热变形小, 位错密度低, 生长气氛容易控制。与其他溶液法生长相比, 生长速度也较快。该法的缺点是不能直接观察生长过程, 而且要具有较高的水热化学方面的知识。

水热法生长工艺中最关键的设备是高压釜, 晶体在釜内生长温度一般为 $200 \sim 1100^\circ\text{C}$, 压力为 $20 \sim 1000\text{MPa}$, 因而要求高压釜的材料不仅能耐酸碱等腐蚀性溶液的腐蚀, 并且要具有良好的高温机械性能。因而都是由高强度、低蠕变的合金钢制成的。为防止对釜内壁的腐蚀, 可用铂、金等材料作衬套。

溶剂的选用对结晶物质来说, 不仅要有比较大的溶解度, 而且要有足够大的溶解度温度系数, 并能与结晶物质形成络合物。应用最广泛的矿化剂是碱金属卤化物和氢氧化物。

3.4.3. 高温溶液生长

高温溶液生长又称为熔盐法或助熔剂法生长, 其原理是将高熔点的结晶材料溶解于低熔点的助熔剂溶液内, 形成均匀的饱和溶液, 然后通过降温或蒸发等方式形成过饱和溶液, 使生长物质自发结晶或在籽晶上生长。此法可使结晶物质在远低于其熔点的温度下生长, 通常用于生长高熔点的化合物以及在熔点下发生分解或相变的物质的晶体生长。生长晶体的范围很广。优点是生长的晶体热应力小, 完整性好, 位错密度低 ($0 \sim 10^3\text{cm}^{-2}$), 生长设备简单。但不易得到较大尺寸的晶体, 晶体易受助熔剂的污染, 晶体内生成杂质包裹体。

高温溶液生长中助熔剂的选择是十分重要的因素。选择助熔剂的主要条件是: (1) 对结晶物质有较大的溶解

度; (2) 不应与熔质形成化合物或固熔体; (3) 挥发性小, 熔化温度低; (4) 粘度低, 对坩埚不腐蚀。常用的助熔剂有铅的氧化物和氟化物等。

由于高温溶液晶体生长所用的助熔剂的腐蚀性一般都很强, 因而必须选用铂坩埚生长晶体。对于生长大尺寸晶体所用的大坩埚, 最好选用 Pt-5% Au 合金来制作坩埚, 以保持坩埚在高温下的坚固性。

高温溶液中结晶物质通过降温或蒸发等方式自发成核生长或在籽晶上生长。

(1) 缓冷法^[3, 33] 该法采用电阻加热的高温炉和精密的控温系统。生长氧化物材料常采用铂坩埚。装有生长原料和助熔剂的坩埚须密封, 以防止组分挥发。加热坩埚时, 应使坩埚底部温度比顶部低几度至十几度, 并使溶液在比饱和温度高出十几度的情况下保温 4~20h, 以使原料完全溶解。然后以 0.2~5℃/h 的温度降温, 维持溶液的过饱和度, 使溶液自发结晶并不断长大。在其他结晶相出现的温度, 或者在溶解度变化率 (dC_s/dT , 这里 C_s 为溶液中溶质在某温度下的平衡溶解度) 趋于零的温度附近结束生长。然后迅速将熔剂排出, 使晶体冷却到室温, 从而避免熔剂与晶体冷却时在晶体中产生应力。熔剂缓冷生长装置如图 23 所示。

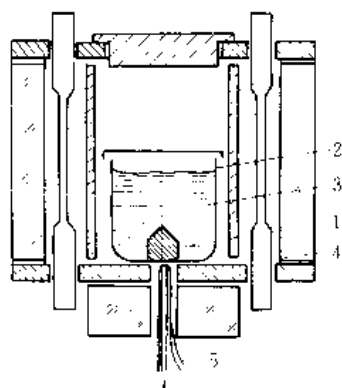


图 23 缓冷法生长装置

1—晶体; 2—坩埚; 3—溶液;
4—加热器; 5—热电偶

在熔剂缓冷法中, 为了促进溶质的扩散, 减小边界层厚度, 提高晶体生长速度, 一般采用加速旋转坩埚对溶液进行搅拌, 以使熔剂能充分溶解溶质, 使溶液中浓度均匀, 并使溶液中的溶质均匀地在晶体上结晶, 同时又能减小晶体生长过程中继续出现小晶粒成核或其他结晶和出现的可能。

该法生长的晶体尺寸较小。

(2) 蒸发法 借助于助熔剂的蒸发使溶液形成过饱和状态, 达到析出晶体的目的。此法的原理和工艺与低温溶液中的蒸发法相类似。选用的熔剂必须有足够高的挥

发性, 如 PbF_2 、 BiF_3 等。蒸发量的大小因熔剂的性质、生长温度、气压和坩埚盖开孔的大小不同而异。此法的优点是: 由于是等温生长, 避免了缓冷过程中遇到的外界干扰, 晶体的成分较均匀, 适合于生长那些因降温中会发生结构相变或变价化合物单品。

(3) 高温溶液顶部籽晶生长法 又称为顶部籽晶熔盐法 (TSSM)。类似于从熔体中生长的泡生法。该法克服了自发成核数目过多的缺点, 可生长出较大尺寸的高质量晶体。用该法中国首次生长出自己发明的新型无机非线性光学晶体 β - BaB_2O_4 (BBO) 和 $LiBO_3$ (LBO)^[3, 34, 35]。生长装置如图 24 所示。采用电阻加热。将原料与熔剂放入坩埚, 当原料熔化后, 在高于饱和温度 50℃ 下保温数小时, 使溶液完全熔融并均匀混合。用下尝试籽晶法测溶液的饱和温度。在饱和温度以上约 20℃ 将籽晶下至溶液中, 然后将温度降至饱和温度, 开始缓慢降温, 转动籽晶, 直至生长结束, 提起冷却至室温。

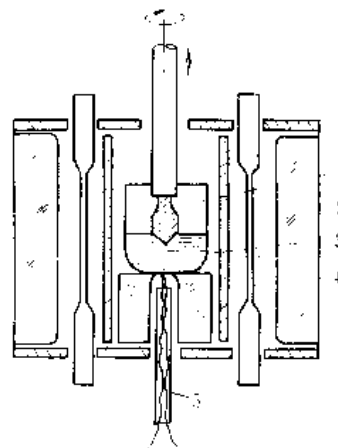


图 24 顶部籽晶法生长装置

1—晶体; 2—坩埚; 3—溶液; 4—加热器; 5—热电偶

为了提高晶体的生长速度, 减小晶体中的热应力, 采用顶部籽晶提拉法 (又称熔盐提拉法) 是顶部籽晶法的改进形式。在顶部籽晶法生长中, 籽晶既旋转, 又缓慢向上提拉。如生长 β -BBO 晶体时, 以 N_2O 为助熔剂。籽晶杆转速为 2~60r/min, 提拉速度 0.01~0.2mm/h, 生长出高质量的尺寸为 $\phi 46 \times 18$ mm 的晶体。

用顶部籽晶法生长出许多具有实用价值的晶体, 如 KTP、 $BaTiO_3$ 、LBO、BBO、 $KNbO_3$ 、 $SrTiO_3$ ^[3, 36] 等晶体。

3.5. 气相生长

气相生长是将拟生长的晶体原料通过升华、蒸发或分解等过程转化为气态, 然后经冷凝结晶, 生长出晶体的方法。按生长的物质输运到生长区 (沉积区) 的方式可分为物理气相沉积和化学气相沉积两大类。气相生长主要用来生长小块单品、单晶或多晶薄膜。主要用于电子学、微电子学和光电学以及其功能材料器件的制备, 气相

生长的晶体纯度高、完整性好（另见气相沉积）。

3.5.1. 物理气相沉积

物理气相沉积（physical vapor deposition, PVD）其基本原理是在局部的高温下，使要生长的化合物的多晶或无定形料源蒸发，沿温度梯度或压力梯度输运，冷凝、沉积在处于较低温度的籽晶或衬底上，即利用物理凝聚的方法将多晶材料经气相转变成单晶。典型的方法有升华和溅射技术。一般是在真空系统中进行的，在真空下材料容易蒸发，消除对材料和衬底上的污染，减少沉积中的杂质，使单晶的纯度提高。

（1）升华-凝结法 将生长原料在热区加热升华成气相，然后输送到温度较低的生长区，使其达到过饱和状态，然后在籽晶或衬底上生长成晶体。该法分为闭管生长系统和开管生长系统两种。可以生长块状单晶，也可生长单晶薄膜，生长的块状晶体尺寸一般较小，但生长的单晶纯度很高。用于生长 HgI_2 、 SiC 和其他化合物半导体^[3, 37, 3, 38]，如 CdS 、 ZnS 、 Cd 、 Zn 等。

图 25a 示出的是闭管生长系统，它是采用一单管或真空蒸发器，料源在热区被加热升华，然后在冷区凝结为固体。图 25b 为开管生长系统，又称为流动系统，生长原料在热区升华的分子被载流气体（惰性气体）带到冷区，而凝结成晶体。

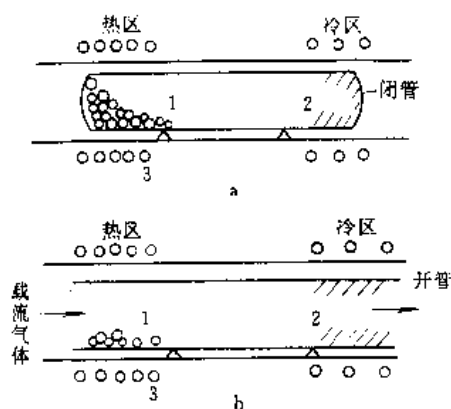


图 25 升华-凝结法示意图

a. 闭管生长；b. 开管生长

1—结晶原料；2—晶体；3—加热器

在气相生长中，由于生长环境的分子密度较低，使得生长速率比从理想配比的熔体中生长晶体的速率低。用气相法生长块状单晶，往往仅局限于那些难以从液相中生长的材料。

（2）阴极溅射法 溅射法被广泛用于制备多晶或无定形薄膜，但只要适当加以控制，也可制备单晶薄膜。主要优点是由于采用电场使原料蒸发，所以薄膜的生长温度要比用加热蒸发的升华-凝固法生长的温度低。

图 26 是阴极溅射设备的示意图。将要溅射的材料制成阴极，衬底放在阳极支架上。在阴极和阳极之间施加数千伏的直流电压，在电场作用下，气体放电产生等离子体，阴极表面的原子或分子在阳离子的轰击下逸出，溅射到衬底上，沉积出薄膜。反应室中一般充有惰性气体。如果在放电气体中加入氧或氮等活性气体，则溅射时活性气体与被溅射出的阴极物质反应，在衬底上形成氧化物或氮化物薄膜。这种方法又叫反应溅射法。对于导电不良的非金属材料需采用射频溅射。

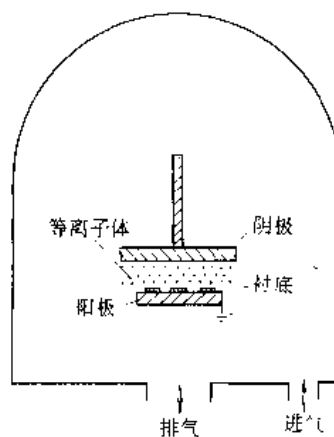


图 26 阴极溅射法示意图

溅射法与真空法相比较，溅射法易于控制。而溅射的难易与材料的熔点无关。因此，该法特别适用于难熔材料的制备，广泛用于制备金属、半导体、氧化物、氮化物、硅化物和碳化物以及金属陶瓷等材料的薄膜。

（3）分子束外延 分子束外延（molecular beam epitaxy, MBE）技术实际上是从真空蒸发技术发展起来的，是利用分子或原子在超高真空（ 10^{-8}Pa ）系统中进行外延沉积的方法。图 27 示出用于分子束外延的多源单衬底装置的示意图。在真空中加热处于喷射炉中的料源，使其发射出原子或分子束，束流是由炉口小孔和隔板控制，沿直线射向衬底，并在衬底上沉积形成外延单晶薄膜。MBE 的生长过程遵循非平衡态生长动力学规律。沉积过程中分子束的强度取决于料源的温度。料源的加热方式有电阻加速、高频感应加热和电子束加热等，其中电子束加热优点最多。

MBE 的生长装置可分为多源多衬底、多源单衬底（见图 27）。它由下列系统组成：（1）超高真空系统；（2）分子束源、样品架和样品传递系统；（3）测量分子束强度的四极质谱仪；（4）单晶薄膜的监测系统 [如反射高能电子衍射仪（RHEE）、俄歇电子能谱仪（AES）、二次质谱仪（SIMS）和 X 射线光电子谱仪（XPS）等] 等系统。MBE 可以生长出各种多元混晶和掺杂的单晶薄膜，如 IV、III~V、II~VI 和 IV~VI 族化合物半导体单晶外延膜

(见表 9 所示) 以及它们的新型结构材料, 如超晶格、量子阱、应变层、异质结、调制掺杂和原子外延层掺杂等。

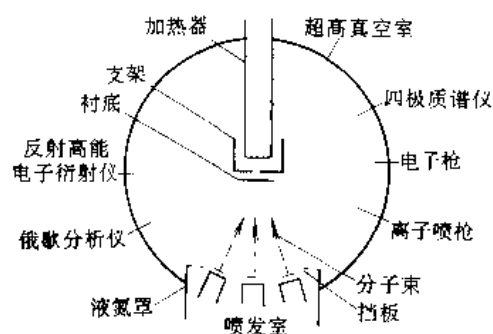


图 27 多源单衬底分子束外延系统

表 9 MBE 生长的主要半导体材料

IV 族	III~V 族	IV~VI 族	II~VI 族
Si	GaAs	PbTe	ZnTe
Ge	(Ga, Al)As	(Pb, Sn)Te	ZnSe
SiGe	Ga(As, P)	PbS	Zn(Se, Te)
	InP	PbSe	CdTe
	GaP	SnTe	CdS
	(In, Ga)As	(Pb, Sn)Se	HgCdTe
	Ga(Sb, As)		CdMnTe
	AlAs		
	InAlAs		
	GaInAsP		
	GaInAsSb		

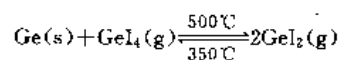
MBE 的优点是: (1) 能制备出高纯的单晶薄膜。(2) 生长温度低。气相外延的生长温度约为 750~1100℃, 液相外延约为 600~900℃, 而分子束外延一般为 450~580℃, 因而在界面处可形成突变结的超结构。(3) 生长条件可精密控制。可生长很薄且厚度和成分都可精密控制的单晶膜和多层膜及结构复杂的器件, 生长过程中可同时进行掺杂, 生长速度可以任意控制。(4) 生长过程中能随时监控晶体取向、表面结构和形态。

3.5.2 化学气相沉积

化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD), 其原理是气相元素或化合物被输运到衬底表面附近, 在一定的条件下使它们发生化学反应, 并在衬底表面上发生固相反应成膜。这些化学反应大致可分为 6 种类型: 运输反应、分解反应、还原反应、氧化反应、水解反应和聚合反应。使化学反应激和的方法很多, 主要包括加热、施加高频电压、激光辐照、X 射线辐照以及采用等离子体、电子碰撞和催化等手段。

(1) 化学输运法(chemical transport method) 该

法的原理是料源(液态或固态)与另一种物质(气态)在源区相互作用形成气态化合物, 然后被输运到温度较低的生长区, 并在生长区分解, 料源物质被析出, 在衬底或籽晶上沉积或生长出晶体薄膜或单晶。例如制备 Ge 单晶的反应如下:



反应时, 将多晶 Ge 置于 500℃的源区, 并通入 GeI₄, 籽晶或衬底置于 350℃的生长区, 可制得高纯的 Ge 单晶。

(2) 气体分解法(vapor decomposition method)

将挥发性的化合物引入图 28 所示的装置中, 在气态还原剂或其他因素作用下, 化合物被分解, 析出结晶物质, 在衬底上生长出晶态薄膜, 例如用此法依据下列反应生长 Si 单晶。

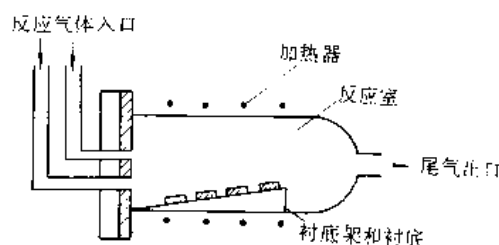
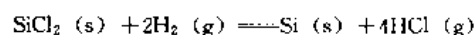


图 28 CVD 示意图

(3) 金属有机化学气相沉积 金属有机化学气相沉积(metallorganic chemical vapor deposition method, MOCVD)的基本原理是将被生长的物质先制成易挥发的金属有机化合物, 称为 MO 源, 作为参与反应的气体, 然后用气体分解法将源蒸气引入结晶室内, 令其分解出生长营养料, 并在衬底上沉积。MOCVD 晶体生长系统的构成方框图如图 29 所示。该法的关键是合成生长晶体的理想的 MO 源与生长过程中精密控制各项生长参数。

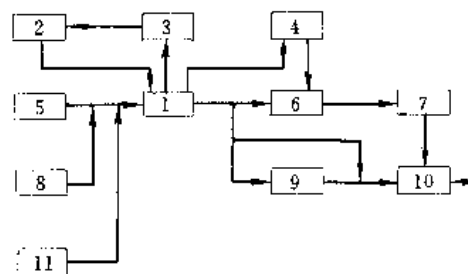


图 29 MOCVD 生长系统方框图

- 1—结晶室; 2—射频发生器; 3—温控系统; 4—压控系统;
5—超纯氢; 6—传导控制系统; 7—减压器;
8—氢化物; 9—高真空系统; 10—废物排出装置;
11—金属有机化合物

用 MOCVD 法除了可生长同质外延、异质外延材料外,还能生长多层异质结构和超薄膜,如超晶格结构和量子阱等化合物半导体材料。分子束外延(MBE)法能制备的材料,MOCVD 法几乎都能生长,它不像 MBE 那样必须带有许多监控装置,因此 MOCVD 法的成本低,便于大批量生长薄膜材料。但 MOCVD 生长时不能同时进行原位监测。

3.6. 固相生长

实用的固相生长技术主要有应变退火法、烧结法(热压法)和多形体相变法。最具有工业意义的是多形体相变法,利用高温高压技术,使石墨转变成金刚石。

两个同素异构体晶体材料在一定的压力和温度下,在熔点以下发生相变,由一种晶体转变成另一种结构不同的晶体,这种方法叫多形相变法。实现这种转变多采用高温高压法。最著名的例子是用石墨合成金刚石。

石墨和金刚石是碳的同素异构体,只有在超高压高温下才能使石墨结晶的碳发生相变而转化成金刚石。其合成方法可分为静态超高压高温法(简称静压法)和动态超高压高温法(动压法)。

静压法是使石墨直接或通过触媒反应在超高压高温下合成金刚石,静压触媒法合成金刚石是把装有石墨原料和触媒材料(Ni、Co、Fe、Mn 等金属或它们的合金)的特别容器,放入人造金刚石压机的压缸内,然后加压,并通电升温,在 5~8GPa 的压力和 1000~1700℃ 的温度下,使石墨转变为金刚石晶体。

人造金刚石合成设备通常称为人造金刚石压机,它通过液压产生高压,并通过电流加热产生高温,为石墨转变为金刚石提供所需的压力和温度。根据产生高压形式的不同,有两面顶、四面顶和六面顶压机。其顶锤(压砧)和压缸的结构如图 30a、b、c 所示。

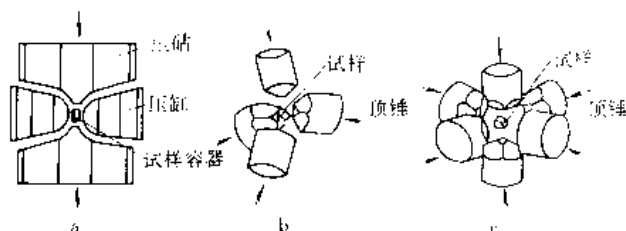


图 30 各类压机的顶锤与压缸的结构示意图

a. 二面顶; b. 四面顶; c. 六面顶

静压法合成的金刚石粒度一般为 0.5mm 以下的工业级金刚石。生长毫米级的大颗粒单晶金刚石需采用温度梯度法,并施加籽晶,生长的工艺条件更为苛刻。

用动压法合成金刚石主要是采用爆炸法,石墨原料在爆炸过程中产生的几十 GPa 的高压和 2000℃ 以上的

高温下,转变成金刚石,其粒度一般是在微米级。

用高温高压还可生长其他类型的超硬材料,如高压高温合成立方氮化硼。

4. 人工晶体材料及其应用

4.1. 人工晶体的分类^[4.1~4.4]

人工晶体品种繁多,数以万计,有各种分类方法。通常的分类方法有如下四种:(1)根据晶体的学科属性,区分为金属晶体、半导体晶体、光学晶体、电介质晶体、超导晶体和生物晶体等;(2)根据晶体的物理性能,区分为非线性光学晶体、铁电晶体、电光晶体、压电晶体、声光晶体和磁性晶体等;(3)根据晶体的化学组成,区分为有机晶体、无机晶体和高分子晶体等;(4)根据晶体的特殊应用和市场需求,区分为超硬晶体、绝缘晶体和宝石晶体等。在没有特指的情况下,通常是按物理性质对晶体进行分类的。表 10 列举了部分重要的晶体。

表 10 人工晶体的分类

分 类	晶 体 名 称
学科属性	
金属晶体	Au, Fe, Ni, Cu
半导体晶体	Si, Ge, Ga, As 等 III~V 族化合物, Te, Cd, Hg 等 II~VI 族化合物
光学晶体	CaF ₂ , BaF ₂ , NaCl
激光晶体	YAG, YAP, Cr: Al ₂ O ₃
超导体	Nb ₃ Sn, Nb ₃ Ge, YBCO, BiSrCaCuO
磁性晶体	Fe ₂ O ₃ , NiFe ₂ O ₄ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂
生物晶体	各种类型的蛋白质单晶
物理特性	
压电晶体	α -SiO ₂ , BaTiO ₃ , NKT, ADP, α -LiIO ₃ , PbZrO ₃
非线性光学	KDP, RTP, BBO, LBO, LiIO ₃ , LiNbO ₃
光折变晶体	BaTiO ₃ , (SrBa)Nb ₂ O ₆ , KNbO ₃ , LiNbO ₃
铁电晶体	BaTiO ₃ , LiTaO ₃ , PbTiO ₃ , KTP, TGS
热电晶体	TGS, Li ₂ SO ₄ · H ₂ O, LiTaO ₃
电光晶体	LiNbO ₃ , LiTaO ₃ , K(Ta, Nb)O ₃ , CaCl ₂ , KDP
声光晶体	α -LiIO ₃ , Bi ₁₂ GeO ₂₀ , (Sr, Ba)(NbO ₃) ₂ , PbMoO ₄
化学组成	
有机晶体	尿素, 三甲基四硝基吡啶, 蔡, TTF, TCNQ
无机晶体	本表中所列除生物晶体和有机晶体外的所有晶体
复合晶体	K ₂ SO ₄ · Al ₂ (SO ₄) ₃ · 24H ₂ O, LiIO ₃ · KIO ₃ · HCl
晶体特殊应用和市场需求	
超硬晶体	金刚石, 氮化硼
绝缘晶体	云母
宝石晶体	红宝石, 祖母绿, 立方氧化锆
闪烁晶体	TeI, CeI, BaF ₂ , Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂

4.2 人工晶体的应用

4.2.1 激光基质晶体材料^[4.4~4.6]

固体激光器的关键元件是激光晶体。激光器发出相干光的物理机制是受激发射。掺入激光基质晶体内的离子受激后能级占有数倒转而产生能级跃迁。晶体和玻璃都可以作为激光基质材料。晶体优于玻璃基质之处在于：(1) 晶体基质的热导率比玻璃大很多，使得热量容易发散；(2) 晶体基质的熔点比玻璃高，使得激光器不易受损害；(3) 晶体激光器所发射的荧光其线宽要比从玻璃激光器所发射的宽得多；(4) 晶体的硬度比玻璃大。

世界上第 1 台固体激光器是红宝石激光器，它是 60 年代初期诞生的。掺铬红宝石晶体系用焰熔法生长。用焰熔法生长的晶体完整性不高，所以，60 年代中期又发展了提拉法生长红宝石的方法。用红宝石作激光基质的脉冲激光器在科研和生产上已得到广泛应用。

继红宝石激光器之后，1964 年贝尔电话实验室研制发展了钕铝石榴石晶体激光器，该晶体的分子式为： $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_{12} (\text{Nd}^{3+} : \text{YAG})$ 。 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 是一种四能级晶体激光器，激光跃迁的终态离基态约为 2000cm^{-1} 。由于终态并没有被占有，所以很容易达到阈值条件。 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 激光器一般用碘钨灯泵送，也可以用水银灯、氙灯和氪光灯泵送。 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 激光器既能脉冲输出，又可连续输出，在国防、科学技术和医药等领域，使用得远比红宝石激光器广泛。 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 晶体系用提拉法从熔体中生长。另外两种晶体，掺钕铝酸钇 ($\text{Nd}^{3+} : \text{YAlO}_3$) 和掺钕钆石榴石 ($\text{Nd}^{3+} : \text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) 也是激光工作物质，亦可以制作激光器，由于晶体生长技术和激光技术上的原因，目前使用没有前两种晶体激光器普遍。

半导体激光器和发光二极管，是光电子技术发展中最关键的发光装置。发光二极管需要利用直接能带间距的化合物半导体晶体。第 1 台半导体激光器是用 GaAs 晶体制成的。它在近红外区 $0.88\mu\text{m}$ 处获得有效的光发射。从致力于开发高速 GaAs 电子集成电路的趋向看，GaAs 激光器和发光二极管的商品市场将会维持一段时间。由于蓝光激光器可在视盘上存储高密度数据，蓝光发光二极管可应用于信息显示，需要发展蓝光半导体激光器和发光二极管，所以 II~VI 族半导体晶体的市场需求将会增加。

4.2.2 光频变换晶体材料^[4.7, 4.8]

基频为 ω 的一束激光，射入非线性光学晶体后，由于光和晶体的相互作用，将会产生二次、三次、四次或五次等高次谐波输出，其输出频率分别为 $2\omega, 3\omega, 4\omega$ 和 5ω 。应用人工晶体的这种非线性特性可进行光频变换。应用

最广的光变频元件是激光倍频元件。 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 固体激光器发射 $1.06\mu\text{m}$ 近红外波段激光，经倍频晶体频率转化后，输出 $0.53\mu\text{m}$ 的绿光。绿光在激光测距和图象显示方面具有灵敏度高的特点。光频变频晶体已经历三个发展时期：60 年代使用磷酸二氢钾 (KDP)、磷酸二氢铵 (ADP) 和磷酸二氘钾 (KD*P) 晶体；70 年代使用碘酸锂 ($\alpha\text{-LiIO}_3$) 晶体，这几种晶体都是用水溶液方法生长；80 年代发展了磷酸钛氧钾 (KTP) 和偏硼酸钡 (BBO) 晶体。由于这两种晶体是在高温溶液中用助熔剂法生长，所以晶体有硬度高、无吸湿性和抛光性好的特点，其激光损伤阈值也高。KTP 晶体的破坏阈值为 $3 \times 10^9 \text{W/cm}^2$ ，BBO 晶体的破坏阈值达 $7 \times 10^9 \text{W/cm}^2$ 。它还有激光转化效率高的特点，其二次谐波脉冲能量转化效率约 60%，三次谐波的能量转化效率约 45%。该晶体还是属于能产生五次谐波的少数晶体之列的优质材料。应用 BBO 晶体的光频转换特性，可以获得在真空紫外 ($120 \sim 200\text{nm}$) 和远紫外 ($70 \sim 93\text{nm}$) 波段频率可变的相干光束。

4.2.3 光通信传输晶体材料^[4.9~4.11]

长距离传输材料的主要参数是散射损耗、吸收损耗和色散。自从 60 年代首次提出用玻璃纤维作光传输介质以来，光通信传输材料技术有了惊人的发展。通过限制吸收杂质，合理选择材料组成，改进纤维设计和发展纤维拉制技术，纤维光损耗已从 100dB/km 降到约 0.1dB/km 。由于石英在 $1.55\mu\text{m}$ 处固有的损耗系数大约是 0.1dB/km ，降低损耗的办法是使用氯化物、氟化物、含碱金属和铝酸盐。理论计算表明，这些晶体光纤的最低理论损耗是石英光纤的 $\frac{1}{10}$ 到 $\frac{1}{100}$ ，可实现几千 km 无中继通信。表 11 是几种光纤晶体的损耗数据。

表 11 光纤晶体损耗的实验值和理论极限

纤维晶体	光损耗, dB/km	
	实验值	理论值
SiO_2	0.16(1.55) ^①	约 0.1(1.55) ^①
GeO_2	4(2.0)	0.1(2.5)
氟化物	0.9(2.5)	0.001(3.5)
硫属化物	35(2.5)	0.05(5)
非晶塑料	20(2.5)	

① 括号内的数值为光波波长 (以 μm 为单位)。

4.2.4 光调制和光偏转晶体材料^[4.12~4.15]

晶体材料已广泛用于制作光调制器和光偏转器。光调制器是可以改变光波振幅、频率、位相和偏振态的器件。在快速传递信息时，时常采用电光调制器和声光调制

器。电光调制器是基于晶体的电光性质而制成的器件。由于晶体的折射率与施加在它上面的电场强度有关,使出射光波的位相和偏振态等特性发生改变,从而达到调制光束的目的。如果晶体折射率改变随调制电压呈线性关系,则该现象称为线性电光效应,或泡克耳斯效应。如果晶体折射率改变与调制电压呈平方关系,则该现象称为二次电光效应,或克尔效应。表 12 列出了主要电光调制晶体的特性参数。

表 12 主要电光晶体的电光特性

晶 体	γ $\times 10^{12} \text{mV}^{-1}$	n	ϵ	$n^3\gamma$	$n^3\gamma/\epsilon$
BaTiO ₃	1640	2.46	3600	2440	6.8
BiSi ₂ O ₂₀	5	2.54	47	82	1.7
LiNbO ₃	32	2.27	43	374	8.7
(Sr,Ba)Nb ₂ O ₆	1304	2.30	3400	16303	4.8
InP	1.45	3.29	12.6	52	4.1
GaAs	1.2	3.60	13.2	56	4.2
CdTe	6.8	2.82	9.4	1.52	16

注:表中符号的意义为: γ ——电光系数; n ——折射率; ϵ ——介电常数; $n^3\gamma$ ——电光开关品质因子。

声光调制器是基于晶体的声光效应而制成的器件。声波在晶体中传播时,折射率会产生周期性变化。当光波和声波同时作用在晶体上时,光波会产生衍射,衍射光的光强和频率受到声波强度和频率的调制,这种物理现象称为声光效应。同时具有电光效应和光弹效应的晶体均可制作声光调制器。LiNbO₃ 晶体就是一个典型的例子。

光偏转器是指改变光束在空间传播方向的器件。应用晶体的电光效应或声光效应,通过改变晶体的折射率,可使光束传播方向发生偏转。目前用晶体制作的偏转器有:声光偏转器、连续偏转器、数字偏转器和干涉偏转器等。这类偏转器的特点是可控性好,偏转角定位精度高。

4.2.5. 探测器晶体材料^[4.15~4.17]

使用晶体制作的探测器主要分两类。一类是热电探测器,另一类是光电探测器。热电探测器是应用晶体的热电效应制作的器件。热电晶体在其居里点以下,自发极化强度与温度有关。在晶体受到辐射后,因吸收热辐射而使其温度上升,在极化方向会产生电荷变化。当用调制的辐射照射晶体时,晶体的温度不断变化,电荷也随之变化,从而产生电流,电流的数值与调制的辐射量有关。在恒温下,晶体内部的电荷分布被自由电子和表面的电荷中和,在两极间测不出电压。当温度迅速变化时,晶体内偶极矩发生变化,产生瞬态电压,从而检测调制信号。用于热电探测器的晶体有硫酸三甘肽(TGS),掺钨锆钛酸铅

(PLZT), BaTiO₃, LiNbO₃, (Ba, Sr)NbO₃ 等。

光电探测器是应用光电能量转换原理制成的器件。光电探测器主要有:光敏电阻、光生伏打电池(光电池)、光电二极管和光电三极管。光敏电阻是利用晶体的闪光电效应,使晶体受光照,从而改变晶体的电导性能。光电阻、光电二极管和光电三极管都是在光照射下产生电动势的器件。目前在近红外区波段的探测器,多半使用 III~V 族半导体,如 InSb, GaAs, GaAlAs 等。在 5~10 μm 波长范围内的远红外探测器,多半使用 II~VI 族半导体晶体,如 ZnS, PbS, CdSe, HgCdTe 晶体等。HgCdTe 晶体主要用途之一是制作军用热成像二维探测器矩阵,该晶体还可以制作雪崩探测器。对于 III~V 族合金,由于电子和空穴的雪崩电离离子比接近 1,可制作噪音探测器。表 13 列举了半导体晶体、磁性晶体和电感应晶体的应用。

4.2.6. 光信息处理晶体材料^[4.18,4.19]

电光晶体由于具有光折射效应,因而特别适合于图像处理。已证明可广泛用于位相耦合、快速全息光干涉仪、模型放大、图像放大和旋转等。光折射效应的基础是电光晶体中的电荷分离、光激发载流子的重新分布引起的局部空间电场通过电光效应使折射率发生变化。在晶体中载流子的移动距离大约为几百纳米,诱发的偶极矩使周围晶格极化,光折射灵敏度随外电场或光束而变。因为这种效应与吸收的能量有关,所以在选定晶体时必须同时考虑操作速度和折射率变化两种因素。对于位相耦合,需要大的折射率变化,一般选择电光系数大的慢速材料如 SBN 和 BaTiO₃ 晶体。对于光学信息处理,选择折射率变化小的、响应速度快的材料,如 InP, GaAs 和 CdTe 晶体等。

4.2.7. 超声换能器材料^[4.8]

超声换能器是将电能转换成超声波的器件。利用晶体的压电性能可制作超声换能器。石英晶体作为压电元件在电子工业中用量很大。市场上销售的超声波发生器,中国一般使用锆钛酸铅晶体作换能器。航天航空技术中的无损探伤需要换能器具有高频、高阻尼和高灵敏度的特点,为此目的已用 α -LiIO₃ 和 LiSO₄ 晶体制成了窄脉冲宽频带超声换能器,尤其是水浸超声换能器。中国已研制出 20MHz 聚焦超声换能器和 10MHz 带延迟块的超声换能器。

4.2.8. 人工晶体的其他应用

人工晶体作为光学器件的材料已广为人知,比如方解石棱镜,NaCl 晶体分光仪, α -HgI₂ 晶体 X 射线分光仪,TeI 晶体闪烁器等。此外,人工晶体作为装饰宝石也被广泛应用。

表 13 人工晶体应用一览表

种类	装 置	利用现象	单 晶 材 料 名 称
半 导 体	光发生	半导体激光器	① 可见区: (GaAl)As/GaAs, Ga(AsP)/GaAs (GaAlIn)P/GaAs, (InGa)(AsP)/(GaAl)P ② 红外区: (GaAl)As/GaAs, (InGa)(AsP)/InP (GaAl)(AsSb)/GaSb, Pb(SnTe)/PbTe, Pb(S,Se)/PbS
		发光二极管	① 可见区: GaP, Ni, Zn/GaP, Ga(AsP)/GaP (GaAl)As/GaAs, GaN/Al ₂ O ₃ , SiC/SiC ② 红外区: GaAs/Si/GaAs, (GaAl)As/GaAs (InGa)(AsP)/InP, (GaIn)As/GaAs
		拉曼激光器	ZnSb, ZnAs, CdS, HgCdTe
	光频变换	非线性光学效应 反斯托克斯效应	Ag ₃ AsS ₃ , AgGaS ₂ , TiAsSe ₃ GaAs
	光调制/光偏转	电光效应 声光效应 电吸收效应	ZnTe, GaAs, GaAlAs/GaAs, InGaAsP/InP Ti ₃ AsSe ₃ , GaAs CdS, GaAs
	光空间调制	普克耳斯读出光学存储器	ZnS, ZnSe
	光检测	光导管 光二极管 光三极管 光电磁效应	(HgCd)Te/CdTe, (HgCd)Te/Al ₂ O ₃ InSb, (HgCd)Te, (PbSn)Te, Ge, Au, Cu, Si, Ga Si/Si, Ge/Ge, (InGa)As/InP, (GaAl)(AsSb)/GaAs (InGa)(AsP)/InP, (GaAl)Sb/GaSb, InAs/InAs InSb, InAs
	光运算	光学双稳元件	(GaAl)As/GaAs, InSb/I, Sb
	光回路	窗、透镜、棱镜 滤光器 反射偏振光镜 光波导	ZnSe, CdTe, Ge Si, Ge, InAs, InSb Ge, Si, Sc GaAs, (GaAl)As, CdS, CdTe
	集成光路		GaAs/Ge/Si, GaAs/GaAs, GaP/Si
	发电	太阳能电池	Si, Si/Si, Si/G, (GaAl)As/GaAs, InP/InP, CdTe
磁 性 体	光调制	磁光效应	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Y ₃ (Fe, Ga) ₅ O ₁₂ , CrBr ₃ , RFeO ₃
	光记录	光磁效应	Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (R ₁ , R ₂)(Fe, Ga) ₅ O ₁₂ [(R ₁ R ₂)=(Er, Eu)(EuY) (YSn)]/Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ , MnBi, EuO, EuS, Co(P)
	光回路	光波导 光隔离器	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (Gd, Bi) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ /Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ , LiIO ₃ /Y ₃ Fe ₅ O ₁₂

续表

种类	装 置	利用现象	单 晶 材 料 名 称
电 感 应 体	光发生	固体激光器 色心激光器	①掺杂质型: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{13}:\text{Nd}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Nd}$ $\text{CaWO}_4:\text{Nd}$, $\text{YAlO}_3:\text{Nd}$, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Nd}$, $\text{CeCl}_2:\text{Nd}$ $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5:\text{Nd}$, $\text{LiYF}_4:\text{Ce}$, He , $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ ②直接化合型: $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, $\text{LiNdP}_5\text{O}_{12}\text{KCl}:\text{Li}$, $\text{RbCl}:\text{Li}$, LTF
	光频变换	非线性光学效应 反斯托克斯效应	①水溶性: KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CsD_2AsO_4 , LiIO_2 $\text{LiCHO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KB}_5\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 尿素, MAP , KTiOP_4 ②非水溶性: LiNbO_3 , KNbO_3 , $\text{Ba}_2\text{NeNb}_5\text{O}_{15}$ $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ NaYF_4 , Yb/Er
	光调制/光偏转	电光效应 声光效应 应力光学效应 电旋光效应 应力旋光效应 电吸收效应 热光效应	KH_2PO_4 , KD_2PO_4 , CsD_2AsO_4 , CaCl_2 , LiNbO_3 , LiTaO_3 $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$, $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, $\text{SrKNb}_5\text{O}_{15}$, $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ αHfO_3 , LiNbO_3 , $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$, PbMoO_4 TeO_2 , Pb_2MoO_6 , $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ CaF_2 $(\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6$ $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_6$, TeO_2 SbSI TiO_2 , LiNbO_3
	光记录	光色效应 光双色性 光折射率效应	KBr , $\text{CaTiO}_3:\text{Fe}$, $\text{CaF}_2:\text{La/Eu}$, $\text{SrTiO}_3:\text{Fe/Mo}$ $\text{NaF}:\text{Ag}$, Li , $\text{KCl}:\text{Na}$, Li $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, Rh , U , $\text{LiTaO}_3:\text{Fe}$, $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$, BaTiO_3 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$, Ce , $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$
	光空间调制	自发电光学效应 自发电旋光效应 普克耳斯读出光学存储器 福透泰特斯光阀 场效应/光导元件	$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{12}$ $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, $\text{LiH}_3(\text{SeO}_4)_2$, NaNO_2 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{10}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ KD_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $\text{BiTi}_3\text{O}_{12}$, BaTiO_3 , $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$
	光检测	反常光生伏打效应 热电效应	LiNbO_3 , BaTiO_3 , $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ $(\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiNbO_3 , LiTaO_3 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, PVF_2
	光运算	光学双稳元件	LiNbO_3 , LiTaO_3
	光回路	窗、棱镜、透镜 滤光器 单晶光纤 光波导 偏振光棱镜 波片、相位叠像元件 相位补偿器	LiF , CaF_2 , BaF_2 , NaCl , KBr , KI , CsBr , CsI , TiCl KRS-5 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_3 , MgO SiO_2 , Al_2O_3 , CaF AgBr , KRS-5 , CsI , KCl LiNbO_3 , $\text{Li}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$, $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ CaCO_3 , NaCO_3 , YVO_4 , DyVO_4 , TiO_2 SiO_2 , $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, 云母, 石膏, CdS SiO_2

4.3. 人工晶体的工业生产^[4.20~4.23]

人工晶体的品种很多,许多晶体已投入生产并形成晶体销售的国际市场。如半导体硅单晶、金刚石、水晶、宝石、YAG、非线性光学晶体等。有些世界著名的大公司不仅自己生产半导体硅单晶,为了降低生产投资,还组织跨国大公司联合生产。美国 Airtron 公司一家就有近百台单晶炉生产 YAG 激光晶体。

4.3.1. 金刚石^[4.20,4.21]

人造金刚石从 40 年代问世,经历了超硬材料(50~60 年代)、工具应用(60~80 年代)和功能材料(90 年代)三个阶段。1990 年全世界金刚石产量约 5 亿克拉,产值近 10 亿美元。日本预测到 2010 年各类金刚石制品的市场为 17000 亿日元(约 145 亿美元)。中国现有 200 多个厂家拥有 1000 多台压机,年产量 1 亿克拉,每年出口高强度金刚石 1 千万克拉。

4.3.2. 人工水晶^[4.1,4.22]

水晶是理想的压电材料,又是重要的光学材料和装饰宝石。人工水晶始于 1905 年,二战前后由于电子通信技术的迅速发展,人工合成水晶有突飞猛进的发展。70 年代,随着电子表的问世,人工晶体的发展达到第二次高潮。80 年代,当按键电话、无线电话和移动电话兴起时,人工晶体的发展又出现第三次高潮。全世界人工水晶的产量 1989 年为 2330t,1990 年为 2800t。1989 年世界水晶器件产量达 26 亿只,产值约为 18 亿美元。中国人工水晶在 50 年代末 60 年代初起步。目前生产厂家已超过 200 家,其中年产 10t 以上的有几十家。1989 年全国生产水晶约 300t,1990 年的年产量约 360t。除满足国内需要外,还有部分出口国外。

4.3.3. 人造宝石^[4.22,4.23]

刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)具有高强度、高熔点、化学惰性和多种光学特性等优良性能,是主要的装饰宝石。在 Al_2O_3 中掺入不同元素可制成名贵的天然红宝石、蓝宝石以及其他颜色的宝石和星芒宝石的仿制品。人造宝石作为超硬材料,广泛用于制作钟表工业耐磨轴承(红宝石)和永不磨损的高档表皿(白宝石);作为稳定的惰性材料可用作耐腐蚀的化学器皿、晶体外延生长基片和医用植入材料;作为光学介质,宝石是性能优良的红外窗口材料;作为激光晶体,红宝石是制作世界首台固体激光器的激光基质材料。而钛宝石则被认为是目前最好的可调谐激光晶体。世界人造宝石的市场需求量目前无法精确统计,据日本人造宝石市场调查,1987 年为 185 亿日元,1995 年为 270~390 亿日元。估计目前世界上人工宝石的市场销售量约为 10 亿美元。

参考文献

- [1.1] 黄昆编著,《固体物理学》,10 页,人民教育出版社,北京,1979 年。
- [1.2] 张克从著,《近代晶体学基础》,下册,89~96 页,科学出版社,北京,1987 年。
- [1.3] Morey, G. W., Niggli, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **35**, 1086~1130(1913).
- [1.4] Verneuil, A., *Compt. Rend. Acad. Paris*, **135**, 791~794(1902).
- [1.5] Bridgman, P. W., *Proc. Amer. Acad. Arts. Sci.*, **62**, 305(1925).
- [1.6] Czochralski, J. Z., *Phys. Chem.*, **92**, 219(1917).
- [1.7] 张乐谦,吴乾章,人工晶体学报, **21**(3), 209~216(1992).
- [2.1] Dan McIlachlan, J. R., "X-ray Crystal Structure", p. 24, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1957.
- [2.2] A. 季达依哥罗茨基著,龚克老译,《X 射线晶体学基础》,32 页,科学出版社,北京,1971 年。
- [2.3] 梁栋材著,《X 射线晶体学基础》,21 页,科学出版社,北京,1991 年。
- [2.4] 张克从,《近代晶体学基础》,上册,47 页,科学出版社,北京,1985 年。
- [2.5] 《中国大百科全书·化学(I),(II)》,631 页,中国大百科全书出版社,北京·上海,1989 年。
- [2.6] 萧序刚,《晶体结构几何理论》,199 页,高等教育出版社,北京,1993 年。
- [2.7] C. 基泰尔著,杨顺华等译,《固体物理导论》,3 页,科学出版社,北京,1979 年。
- [2.8] 陆学善编,《激光基质,钕铝石榴石的发展》,20 页,科学出版社,北京,1972 年。
- [2.9] 蒋民华,《晶体物理》,121 页,山东科学技术出版社,济南,1980 年。
- [2.10] Franco Jona, G. Shirane, "Ferroelectric Crystals", p. 11, Pergamon Press, Oxford, London. New York. Paris, 1962.
- [2.11] 《中国大百科全书·物理(I),(II)》,中国大百科全书出版社,北京·上海,1987 年。
- [2.12] Nye, J. F., "Physical Properties of Crystal", p. 110, Clarendon Press, Oxford, 1957.
- [2.13] Shaskolskaya, M. P., "Fundamentals of Crystal Physics", p. 174, Mir Publishers, Moscow, 1982.
- [2.14] Hellmut J. Juretschke, "Crystal Physics", p. 91, W. A. Benjamin, Inc., London. Amsterdam. Sydney. Tokyo, 1974.
- [2.15] Mason, W. P., "Crystal Physics of Interaction Processes", p. 267, Academic Press, New York. London, 1966.
- [2.16] Dias, C. et al., *Journal of Physics D: Applied Physics*, **26**(1), 106(1994).

- [2.17] 陈钢、廖理凡,《晶体物理学基础》,372页,科学出版社,北京,1992年。
- [2.18] 李恭亮、郭继华,《晶体光学原理》,311页,国防工业出版社,北京,1990年。
- [2.19] 李阴远、杨顺华编,《非线性光学》,38页,科学出版社,北京,1984年。
- [2.20] Lorengo, A. et al., *Journal of Physics Condensed Matter*, **6**, 1065(1994)。
- [2.21] Ponomarev, B. K., Negrii, V. D., Redkin, B. S., Popov, Y. F., *Journal of Physics D: Applied Physics*, **27**(10), 1995(1994)。
- [3.1] Meyers, M. A., Inal, O. T., "Frontiers in Materials Technologies", pp. 289~302, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1985。
- [3.2] 曹冬青等,人工晶体, **17**(1), 47(1988)。
- [3.3] Shigematsu, S. et al., *J. Crystal Growth*, **137**(3/4), 509(1994)。
- [3.4] B. P. 潘普林主编,刘如水等译,《晶体生长》,298页,中国建筑工业出版社,北京,1981年。
- [3.5] Bass, S. J. et al., *J. Crystal Growth*, **3/4**, 285(1968)。
- [3.6] 钟永成,人工晶体, **12**(1), 30(1983)。
- [3.7] Stepanov, A. V., *Soviet Phys. Tech. Phys.*, **4**, 339(1959)。
- [3.8] Labell, H. E. et al., *Materials Research Bulletin*, **6**, 581(1977)。
- [3.9] Quon, D. H. H. et al., *J. Crystal Growth*, **134**, 260(1993)。
- [3.10] 王崇鲁等,人工晶体, **16**(1), 80(1987)。
- [3.11] Machida, H. et al., *J. Crystal Growth*, **137**, 516(1994)。
- [3.12] Kyropoulos, S., *Z. Anorg. Chem.*, **154**, 308(1926)。
- [3.13] 沈德忠等,人工晶体学报, **19**(1), 1(1990)。
- [3.14] 崔承甲、小川智哉,人工晶体学报, **20**(1), 46(1991)。
- [3.15] 吴光恒等,人工晶体学报, **20**(1), 1(1990)。
- [3.16] Schmid, F. et al., in Hammerling, P. (ed.), "Tunable Solid State Laser, Springe Series in Optical Sciences", vol. 47, p. 122, Springer, New York, 1985。
- [3.17] Schmid, F. et al., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**, 528(1970)。
- [3.18] Viechniki, D. et al., *J. Crystal Growth*, **26**, 152(1974)。
- [3.19] 傅林堂等,人工晶体, **13**(2), 100(1984)。
- [3.20] 王国方,人工晶体, **10**(1), 5(1981)。
- [3.21] 刘卫国等,人工晶体学报, **19**(2), 114(1990)。
- [3.22] Googman, C. H. L., "Crystal Growth-Theory and Techniques", vol. 2, pp. 109~180, Plenum Press, New York, 1978。
- [3.23] Moncorge, R. et al., *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-24**, 1049(1988)。
- [3.24] Quon, D. H. H. et al., *J. Crystal Growth*, **134**, 266(1993)。
- [3.25] Sakata, S. et al., *J. Crystal Growth*, **135**, 555(1994)。
- [3.26] 张克从、张乐谨主编,《晶体生长》,181页,科学出版社,北京,1981年。
- [3.27] Sasaki, T., Yokotani, A., *J. Crystal Growth*, **99**, 820(1990)。
- [3.28] 王炳荣等,人工晶体, **15**(2), 85(1996)。
- [3.29] 王希敏等,人工晶体, **17**(1), 63(1988)。
- [3.30] Garda, J. et al., *Crystal Research and Technology*, **29**(3), 387(1994)。
- [3.31] 经和贞等编著,《人造石英晶体技术》,53~62页,科学出版社,北京,1992年。
- [3.32] Byrappa, K., "Hydrothermal Growth of Crystals, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials", vol. 21, pp. 199~254, Pergamon Press, London, 1990。
- [3.33] 洪广言等,人工晶体, **15**(2), 99(1986)。
- [3.34] 江爱栋等,人工晶体, **15**(2), 103(1986)。
- [3.35] 赵书清等,人工晶体, **18**(1), 9(1989)。
- [3.36] Rytz, D. et al., *J. Crystal Growth*, **99**, 864(1990)。
- [3.37] Lilov, S. K., *Crystal Research and Technology*, **29**(1), 61(1994)。
- [3.38] 王吉丰、黄锡珉,人工晶体学报, **19**(3), 212(1990)。
- [4.1] 张克从、张乐谨,《晶体生长》,1页,科学出版社,北京,1981年。
- [4.2] 陈万春,人工晶体学报, **18**(4), 344(1989)。
- [4.3] Sunagawa, I., *Journal of Crystal Growth*, **XIII**, 99(1990)。
- [4.4] 徐新明译,国外激光(243), 19(1986)。
- [4.5] Anthon, D. W. et al., *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **28**(4), 1148(1992)。
- [4.6] 郭成就,人工晶体学报, **22**(4), 384(1993)。
- [4.7] Glass, A. M., *Science*, **235**, 1003(1987)。
- [4.8] 黄德群、单振国、干福熹著,《新型光学材料》,265页,科学出版社,北京,1991年。
- [4.9] Lines, M. E., *J. Appl. Phys.*, **55**, 4502(1982)。
- [4.10] Alferness, R. C., *Science*, **234**, 825(1988)。
- [4.11] Lallier, E., Pcholle, J. P. et al., *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **27**, 618(1991)。
- [4.12] Feinberg, J., *Physics Today*, **41**(10), 46~57(1988)。
- [4.13] Clays, K. et al., *Science*, **262**, 1419(1993)。
- [4.14] Yoo, P. K., Jeon, G. S., Park, H. Y., *Journal of Materials Science Letter*, **13**(1), 23(1994)。
- [4.15] Mitose, K., Echiyoya, J., Taya, M., *Journal of Materials Science Letter*, **13**(15), 875(1994)。
- [4.16] Robinson, A. L., *Science*, **232**, 826(1986)。
- [4.17] Irvine, S. J. C. et al., *J. Crystal Growth*, **77**(1~3), 437(1986)。
- [4.18] West, L. C., Eglash, S. J., *Appl. Phys. Lett.*, **46**(12), 1156(1985)。
- [4.19] Gunther, P. G., *Phys. Report*, **93**(4), 200(1982)。
- [4.20] Faye Flam, *Former Soviet Union: Science*, **262**, 985(1993)。

- [4.21] Davies, G., *Materials Science Forum*, **143 ~ 147**, 21 (1994).
- [4.22] 蒋民华, *硅酸盐学报*, **21**(6), 548(1993).
- [4.23] 王崇鲁、刘士国, *人工晶体学报*, **20**(1), 39(1991).

基本参考文献

1. Chernov, A. A., "Growth of Crystals", vol. 12, Consultants Bureau, New York, 1984.
2. Pamplin, B. R., "Crystal Growth". 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, 1980.
3. 张绶庆, 《硅酸盐材料现状和方向》, 上海科学技术文献出版社, 上海, 1980年。
4. 张克从、张乐博主编, 《晶体生长》, 科学出版社, 北京, 1981年。
5. R. A. 劳迪斯著, 刘光照译, 《晶体生长》, 科学出版社, 北京, 1979年。
6. Veda, R., Mullin, J. B., "Crystal Growth and Characterization", North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975.
7. Rooijmans, C. J. M. et al., "Crystals-Growth, Properties and Application", vol. 1, Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York, 1978.
8. 曾汉民主编, 《高技术新材料要览》, 中国科学技术出版社, 北京, 1983年。

rengong qiguan yu tinei zhiru qijian

人工器官与体内植入器件 Artificial Organs and Implanted Devices

顾汉卿 天津市泌尿外科研究所

1. 总论	582	7.2. 透析器用的膜材料	598
1.1. 发展简史	582	7.2.1. 纤维素衍生物	598
1.2. 定义与分类	583	7.2.2. 共聚及均聚物	599
2. 安全性评价	583	7.3. 临床应用	600
2.1. 分类	583	8. 人工肝	600
2.2. 评价标准	583	8.1. 原理与装置	601
2.3. 生物学评价方法	585	8.1.1. 非生物型人工肝辅助装置	601
3. 人工心脏与机械辅助循环	587	8.1.2. 生物型人工肝辅助装置	601
3.1. 人工心脏的原理与结构	587	8.1.3. 杂化型人工肝	601
3.1.1. 血泵	587	8.2. 临床应用的问题	602
3.1.2. 驱动系统	588	9. 人工胰	602
3.1.3. 检测与控制系统	588	9.1. 原理与结构	603
3.1.4. 能源	589	9.1.1. 机械型	603
3.2. 机械辅助循环的原理与结构	589	9.1.2. 杂化型	603
3.2.1. 主动脉内气囊反搏装置	589	9.1.3. 与人工胰有关的胰岛素问题	603
3.2.2. 体外反搏装置	589	9.2. 临床应用	604
3.3. 临床应用	589	10. 人工关节	604
4. 人工心脏瓣膜	589	10.1. 材料与结构	604
4.1. 原理与结构	590	10.1.1. 材料	604
4.1.1. 机械瓣	590	10.1.2. 固定方法	605
4.1.2. 生物瓣	591	10.1.3. 结构	605
4.2. 临床应用	592	10.2. 临床应用	606
5. 人工血管	592	11. 其他	607
5.1. 原理与制造	592	11.1. 人工膀胱	607
5.2. 临床应用	593	11.1.1. 类型	607
6. 人工肺	594	11.1.2. 材料	607
6.1. 原理与结构	594	11.1.3. 研究方向	608
6.2. 临床应用	596	11.2. 人工皮肤	608
7. 人工肾	596	11.2.1. 材料	608
7.1. 原理与结构	597	11.2.2. 临床应用	608
7.1.1. 血液净化器	597	11.3. 人工晶体	609
7.1.2. 液体供给系统	598	11.3.1. 材料与结构	610
7.1.3. 自动监视装置	598	11.3.2. 临床应用	610
7.1.4. 血液回路	598	11.4. 人工喉	610

11.5.	人工鼓膜、人工听骨与全人工中耳	611
11.5.1.	人工鼓膜	611
11.5.2.	人工听骨	611
11.5.3.	全人工中耳	611
11.6.	人工耳蜗	612
11.7.	人工血液	612

11.8.	义齿	612
12.	消毒与灭菌	612
12.1.	热灭菌法	612
12.2.	化学灭菌法	612
12.3.	辐射灭菌法	613
参考文献		613

1. 总 论

随着科学技术不断向广度与深度发展,人们越来越重视生命科学的研究。人体组织、器官与功能器件的修复与替代已成为近代医学的重要研究方向;其中人体组织、器官与功能器件部分及全部功能的替代装置——人工器官与体内植入器件的研究已取得长足的进展,并已成为近代医学发展的重要标志之一。

1.1. 发展简史

人工器官与体内植入器件的研究与应用实际上是个古老的命题。若追溯至远古,公元前3500年古埃及人就利用马鬃、棉纤维作缝合线修复伤口,墨西哥的印地安人使用木片修补受损的颅骨。在中国,公元前的墓葬中就发现有假牙、假鼻、假耳。据文献记载,公元1588年人们就利用黄金板修复颧骨。1775年就用金属固定体内骨折。1809年有人用黄金制成种植牙。1851年有报道使用硫化天然橡胶制成的人工牙托和颧骨。

近代人工器官与体内植入器件的研究,最初仅限于置换手术切除的病变部分或在手术中暂时替代功能简单的器官。20世纪中叶以来,材料科学的迅速发展推动了人工器官与体内植入器件的系统研究。它们的临床应用始于1940年。表1列举了人工器官与体内植入器件的首例临床应用简史^[1]。

70年代以来,随着科学技术的迅猛发展,人工器官与体内植入物有了很大进展,人工心脏及心脏辅助装置、人工心脏瓣膜、人工血管、人工血液、人工肾、人工肝、人工胰、人工肺、人工晶体、人工骨、人工关节、种植牙等已在临床广泛使用。表2列出美国及日本的使用概况^[1]。

人工器官与体内植入器件的上述成就,引起了医学界的广泛重视,进一步推动了人工器官与体内植入器件的深入研究。可以说,从人体的天灵盖到脚趾骨,从内脏到皮肤,从血液到五官,除了脑以及大多数内分泌器官外,基本上都有了可以置换的人工器官与体内植入器件,尽管有的只是极初步的或是探索性的,但是随着科学技术的发展,特别是生物医学工程学的出现与发展,必将开拓人工器官与体内植入器件新的发展。

表1 人工器官与体内植入器件首例临床应用简表

名 称	首例临床应用时间与应用者
人工骨	1940年 H. R. Bohlman 等
人工肾	1943年 W. J. Kolff 等
人工气管	1948年 O. T. Clagett 等
人工晶体	1949年 Ridley 等
人工尿道	1950年 R. R. Denicola 等
人工血管	1951年 J. H. Grindlay 等
人工食道	1951年 Z. D. Baronofsky 等
心脏起搏器	1952年 P. M. Zoll 等
人工心瓣膜	1952年 C. H. Hufnagel 等
人工心肺机	1953年 J. H. Gibbon 等
人工关节	1954年 B. Walldius 等
人工肝	1958年 D. C. Shechter 等
人工心脏(短期)	1969年 O. J. Cooler 等
人工胰	1974年 J. K. Albisser 等
人工血液	1970年 光野考雄等
人工心脏	1982年 R. De Varies 等

表2 美国与日本使用人工器官与体内植入器件的情况,使用例次

种 类	美 国	日 本
完全人工心脏	249 (世界, 1992年)	
辅助人工心脏	500 (1988年)	近100 (1988年)
人工心脏瓣膜	40000/a	5000/a
心脏起搏器	100000/a	15000/a
人工血管	150000/a	10000/a
人工肺	200000/a	20000/a
人工肾	500000 (世界, 1992年)	105000 (1992年)
人工股关节	110000/a (世界)	22000/a
人工膝关节	65000/a (世界)	5000/a
人工指关节	50000/a (世界)	1000/a
人工牙根	20000/a	
人工晶体	90000/a	37000/a
人工阴茎	50000/a	
人工乳房	100000/a	

1.2 定义与分类^[2,3]

人体因疾患或创伤导致其器官及器件发生不可逆转的病变时,生理功能部分或全部丧失,严重者则丧生。为拯救生命,临床上除了摘除病变器官及器件,移植同种器官及器件外,尚可置换以人工装置,这种模拟人体器官及器件,暂时或永久替代病变器官及器件的人工装置称为人工器官与体内植入器件。

根据生理功能,人体的器官可分别归纳为十大系统即:运动系统、消化系统、呼吸系统、泌尿系统、生殖系统、循环系统、内分泌系统、造血系统、神经系统、感觉系统。人工器官及体内植入器件亦可有类似的分类如下:

(1) 支持运动系统的装置,如人工骨、人工关节、人工脊柱、功能假肢、人工肌腱等;

(2) 替代消化系统的装置,如人工胆管、人工食道、人工肠管等;

(3) 替代呼吸系统的装置,如人工肺、人工气管、人工喉等;

(4) 替代泌尿系统的装置,如人工肾、人工输尿管、人工膀胱、人工括约肌、人工尿道等;

(5) 替代生殖系统的装置,如人工睾丸、人工子宫、人工阴道、人工输卵管、人工阴茎等;

(6) 替代循环系统的装置,如人工心脏、机械心脏辅助系统、人工心脏瓣膜、人工血管、人工心肺机等;

(7) 替代内分泌系统的装置,如人工胰、人工甲状腺等;

(8) 支持造血系统的制品,如人工血液、人工血浆等;

(9) 神经刺激装置,如心脏起搏器、膈刺激器等;

(10) 支持和替代感觉器官的装置及制品,如人工耳蜗、人工听骨、人工鼓膜、人工角膜、人工晶体、人工鼻、人工外耳、义眼等;

(11) 其他组织与器件的替代物,如人工皮肤、人工硬脑膜、人工乳房等。

以上十一类人工器官及体内植入器件中,有的只能暂时辅助病变器官及器件的部分功能,如人工心肺机,仅在心脏直视手术中,心脏停跳时,用以暂时替代心脏驱动血液循环,一旦手术结束即停止使用;有的能替代病变器官及器件的主要功能,以长期维持患者的生命,恢复他们的正常生活和一定的工作能力,如人工肾、人工心脏瓣膜、人工关节、人工角膜等;还有的则能完全替代病变器官与器件,使患者基本恢复正常的生活与工作,如人工血管、人工晶体、心脏起搏器等;有的装置的功能甚至超过人的器官与器件,如人工臂具有力量强、耐高温和耐辐射的特点。

2 安全性评价^[1,4]

人工器官与体内植入器件作为人体器官与器件的替

代装置,临床应用时的安全和有效是最基本的要求。而有效与安全又是紧密相关的。为了确保人身安全,防止临床使用引起不良生物反应,搞好它们的安全性评价非常重要。世界上许多国家都制定了有关的法律并建立了一些具体的规定和标准,并通过有关部门实施。

2.1 分类

由于人工器官与体内植入器件大多数系由不同材料,不同形状与结构的部件组成,它们在人体的应用部位、与人体接触状况及使用时间都不一样,因此对它们的生物相容性以及理化性能要求各不相同。在进行安全性评价时,国内外多采用分类评价的方法。国际上通用的分类示于表3。

分类评价就是按上述类别进行不同项目的检测,以确保其临床应用的安全、有效。

2.2 评价标准

根据日本关于高分子材料生物试验法及标准规定^[10,11],需逐项进行图1所示的各项试验。

美国、加拿大和英国毒理学专家联合提出医用制品生物相容性试验选择指南,试验项目列于表4^[12](表中将人工器官及体内植入器件简称“装置”),并提出如下一些要求。

(1) 在选择制造医用装置的材料和对其毒理学评价进行初筛时,应考虑材料的所有特性资料,例如配方、已知和可能的杂质、生产过程。

(2) 为了进行医用装置的整体毒理学评价,应考虑生产原料、最终产品和可能的残留物或降解产物。

(3) 在做毒理学评价的试验时,应考虑生物活性材料的生物活性,例如:医用装置用于体内的位置、深度、频率、放置时间和条件。这些基本条件将决定它们的分类,也决定试验项目。

(4) 任何体外或体内试验或检验必须按已知的良好实验室规范进行,并需由有能力的技术人员做试验。

(5) 如果需要,所有试验数据(能够得到的独立结论)应由权威单位进行复核。

(6) 当一个材料的化学组成、制造过程、物理形状或用途发生变化时,必须考虑其毒性作用的可能变化和需要增加的毒理学试验。

(7) 按照此指南进行毒理学评价时,也应考虑其他非临床试验、临床研究和产品销售后试验的资料,以便建立完整的安全性评价。

中国科学工作者根据多年从事人工器官与体内植入器件的研究与临床工作,提出以下较符合中国实际情况的安全性评价程序。它将材料分为四种类型,提出材料质量标准要求,试验项目如下。

(1) 非植入性装置 进行以下试验:

- a. 化学性能

pH、重金属含量、浸出液分析（如残渣，红外、紫外吸收图谱等）、单体残留量、分子量与分子量分布等。
- b. 物理性能

外观、透明度、硬度、拉伸强度、伸长率、永久变形等。
- c. 生物学测定

浸出液急性安全试验、皮内和眼结膜刺激试验、溶血试验、细胞培养试验、发热性试验、Ames 试验等。另做材料或制品短期植入性试验。

表 3 安全性评价时，人工器官与体内植入器件的分类

类 别		定 义	举 例
人工器官与体外器件	非接触	材料与制品不直接又不间接接触患者	细胞分离用磁性高分子微球、凝集试验用聚苯乙烯乳液、一次性使用的医用器皿
	与皮肤接触	A B C 材料与制品仅接触体表	体外修复物、创口贴、监护仪导电膏、超声传导凝胶
	与损伤或破损体接触	A B C 材料与制品和已损伤或破坏的体表接触	与溃疡、烧伤和肉芽组织接触的各类绷带或装置、敷料
在体外与体内接触人工器官与器件	与体腔接触	A B C 材料和制品与体腔相通	接触眼镜、导尿管、气管内导管、支气管镜套
	与血液间接接触	A B C 材料与制品在人体某一部分和血液接触或通过装置将液体、血液输入血管体系	输血器、输液器、静脉高营养留置导管、注射器
	与血液直接接触	A B C 材料与制品和循环血液接触	静脉内插管、氧合袋、体外氧合器和附件、透析器、血浆分离器、透析器管道与附件
人工植入体内器官与器件	与骨接触	A B C 材料与制品主要和骨接触	矫形钉、矫形板、人工关节、人工骨、骨水泥
	与组织和组织液接触	A B C 材料与制品主要与组织和组织液接触，或与肌肉膜接触	药物释放装置、人工肌腱、人工乳房、人工喉、女性节育装置和宫内节育器、脑积水引流器
	与血液接触	A B C 材料与制品主要与血液接触	人工血管、人工心脏瓣膜、动静脉瘘管、左心辅助泵、反搏气囊、静脉内药物释放装置

注：A—暂时（<5min）；B—短期（5min~19d）；C—长期（超过 30d）。



图 1 医用高分子材料与制品的试验项目

表 4 人工器官与体内植入器件生物学评价选择指南

装 置 分 类			短期生物试验								长期生物试验		
			刺激试验	过敏评价	细胞毒性	全身急性毒性	血液相容性和溶血	热原(材料引起)	植入试验	致突变(遗传毒性)	亚慢性毒性	慢性毒性	致癌基因生物评价
装置在体外	与体表接触	A	✓	✓	✓								
		B	✓	✓	✓								
		C	✓	✓	✓	✓							
	与损伤或破损体表接触	A	✓	✓	✓	✓	✓						
		B	✓	✓	✓	✓	✓			✓			
		C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
装置在体外，但与体内接触	与体腔接触	A	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓				
		B	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
		C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	与血液间接接触	A	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
		B	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓		
		C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	与血液直接接触	A	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
		B	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
		C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
装置在体内	骨	A	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
		B	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
		C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	组织和组织液	A	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
		B	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
		C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	血液	A	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
		B	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			
		C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	

注: A—暂时 (<5min); B—短期 (5min~19d); C—长期 (超过 30d)。

(2) 植入性装置 在完成以上三大项试验的基础上再进行以下试验:

- a. 较长期地植入大动物(兔、狗等)体内作动态的组织学观察。
- b. 致突变试验, 包括进一步作 Ames 试验和染色体畸变等快速突变试验。
- c. 生物老化试验。

(3) 血液接触性材料和制品 根据应用范围, 分别进行植入材料所规定的试验后, 加做体内、体外血液相容性试验。

(4) 降解性和可吸收性材料及制品 除根据应用范围和材料特点选做上述有关试验外, 加做全身毒性反应与材料在体内的降解动力学试验。

化学、化工工作者从事人工器官及体内植入器件的材料合成研究时, 作为安全性评价的性能比较, 可以采用

以下八种方法作为评价的表征指标: 细胞毒性试验、溶血试验(体外使用材料可不作)、动态凝血时间(与血液不接触材料不做)、过敏试验、Ames 试验、短期肌肉植入试验(体外材料不做)、局部刺激实验、热原试验。其中前三项可作为首选的指标。

2.3. 生物学评价方法

对于表 4 提出的 11 种试验, 以及常用的一些安全性评价的生物学方法及标准分别介绍于下。

(1) 急性全身毒性 用材料和/或材料浸提液, 通过单一或多种途径由动物模型做试验, 评价其有害作用。美国药典对六类医用高分子材料, 分别采用四种浸渍介质, 即注射用生理盐水、5%酒精生理盐水、食用植物油和聚乙二醇 400 (polyethylene glycol 400)。以浸提液作小鼠静脉或腹腔注射, 3d 内观察小鼠如无整体外观表现异常

并无死亡现象,即判为合格。

(2) 刺激试验 用材料和材料浸提液在动物模型或人体合适的部位或植入组织(例如皮肤和粘膜)做试验,评价其潜在刺激原和过敏原。美国药典采用上述安全试验用的四种浸渍液及其阴性对照液作家兔皮内刺激试验,按注射部位红斑、疤痕与水肿的形成程度把被检品刺激性分为五个等级。

(3) 细胞毒性 由细胞培养技术测定细胞溶解(细胞死亡),抑制细胞生长和其他毒性,用来评价材料或材料浸提液对细胞的毒性。

(4) 过敏试验 用材料或材料浸提液在动物或人身体上做试验,评价潜在的过敏性。一般采用其生理盐水浸液,按中国药典做豚鼠过敏试验,为避免动物反应迟钝,可以用粗制天花粉或马血清作为阳性对照组,效果较好。

(5) 植入试验 将材料由外科手术植入到合适动物的植入部位或组织(例如肌肉、骨),观察7~90d,最后用光学显微镜和电子显微镜评价材料对活体组织的局部毒性作用。

(6) 溶血 用材料或材料浸提液做体外试验,测定红细胞溶解和血红蛋白游离的程度。日本药局方和中国药典分别载有溶血反应测定方法,前者只用被检品生理盐水浸液和空白生理盐水各10ml分别加入兔的去纤维血0.1ml,在37℃下保持24h,肉眼检查是否有溶血现象;后者系以分光光度计测定37℃保存24h后的血红蛋白量,并按公式计算出溶血百分率。

(7) 热原试验 用材料或材料浸提液做试验,评价由材料引起的热原。对输血输液用具或其他类似材料或制品,用其生理盐水浸提液按中国药典法以10ml/kg剂量进行热原试验。

(8) 血液相容性 应用动物模型使材料与血液接触,评价材料对溶血、血栓形成、血浆蛋白、酶和血液有形成分的作用。国外在心血管系统装置所用高分子材料的血液相容性生物学评价方面,多采用血液学、生化和细胞形态等多种指标来进行综合评价。下面介绍几种测定方法。

a. 凝血时间 经典的Lee-White方法仍为人们所采用,但干扰因素较多,重现性不易掌握。因此,出现了不少改良法。

b. 蛋白吸附测定 70年代中期,美国Lyman, Kim等人发现,优先吸附白蛋白的高分子材料表面,具有抑制血小板粘附和抗血栓形成等良好的血液相容性。因此,在医用高分子材料血液相容性的评价上,蛋白吸附测定就成为优先或重点选用的有效方法之一。在具体测定方法上,国外多采用同位素技术,或间接使用物化技术如界面自由能测定等。前者用 ^{125}I - γ 球蛋白和 ^{131}I -白蛋白,以伽马计数器作放射活性测定,以求得材料表面接触血液后一定时间的各种蛋白吸附量。其他较敏感的蛋白测定方

法如凝胶电泳或放射电泳等均可用。

c. 血小板粘附测定 血小板被激活和粘附于材料表面,继而血栓形成,这是多数学者所公认的医用材料表面血栓形成的过程。因此,测定血小板对材料的粘附是评价医用材料血液相容性的一个重要手段。国外多采用“ In 标记的血小板”,使含有这种血小板的富血小板血浆在一定条件下与被检品接触,或测定被检品表面粘附血小板数,或测定接触前后血浆中血小板浓度来计算每平方厘米上的血小板粘附数。日本嶋田禎二采用的微球柱粘附法,操作比较简便易行,可以作为材料性能表征比较。

d. 白细胞免疫功能测定 陈群芳等于1979年曾测定白细胞对中国墨微粒的吞噬功能和吞噬指数来诊断血液病患者白细胞免疫功能的改变。采用此法来评价生物医学材料的血液相容性,反应灵敏,重现性亦较好。

(9) 致突变试验(遗传毒性试验) 用哺乳动物或非哺乳动物细胞培养技术,测定由材料或/和材料浸提液引起的基因突变,染色体结构和数量变化或遗传毒性。

(10) 亚慢性毒性 由多种途径,并在比实验动物寿命的10%少1d的时间内(例如大鼠最多到90d),测定材料或/和材料浸提液的有害作用。方法同急性全身毒性试验。

(11) 慢性毒性 由多种途径,并在不少于实验动物寿命的10%的时间内(例如大鼠要超过90d),测定材料或/和材料浸提液的有害作用。方法同急性全身毒性试验。

(12) 致癌基因的生物评价 由单一途径或多种途径,在实验动物整个生存期间(例如大鼠为2年,小鼠为18个月或狗为7年),测定材料或/和材料浸提液对基因突变的作用。

(13) 药代动力学试验 测定材料或/和材料浸提液的吸收代谢过程、分布、生物转化、产物降解和有毒的可浸提成分。

对体内长时间或高频率使用的材料或制品,如避孕药膜和药物释放系统等,应考虑此项检查,以了解被检品在体内的吸收、分布、积蓄和代谢情况,从而为评价其长时间使用的安全性提供必要的科学依据。

(14) 生殖和发育毒性 评价材料或/和浸提液对生育、生殖功能,胎儿和早期发育的潜在有害作用,可用下列一些方法。

a. 常规染色体畸变试验 用被检品的生理盐水浸提液,以空白生理盐水为阴性对照,以环磷酸胺按50~100mg/kg剂量为阳性对照,以酵母刺激法或食品安全性毒理学试验法作小鼠活体骨髓细胞染色体畸变试验。此法操作较易,周期较短,重现性也较好。研究避孕药膜载体聚乙烯醇使用这种方法,得到了较满意的结果。

b. 形态致畸试验 这是对可能长期使用的计划生

育材料或制品, 特别对能降解吸收的材料或制品应考虑进行的试验。实验周期虽长, 工作也比较繁琐, 但结果直观, 是一般快速方法所不能代替的。

c. 显性致死试验 以被检品微粒混悬液作小鼠腹腔注射或皮下植入, 进行显性致死试验, 用来进一步检查计划生育应用频率较高的材料或制品的遗传效应。

此外应注意, 由于消毒对材料产生一定的影响, 甚至伴随消毒会产生有毒性的物质, 因此进行以上试验时, 应该用消毒过的产品或经消毒产品中有代表性的样品。

3. 人工心脏与机械辅助循环^[5~13]

人工心脏是完全或部分替代人体心脏功能的机械心脏。在人体心脏因疾患而严重衰竭时, 植入人工心脏可暂时辅助或永久替代其功能, 推动血液循环。

从广义和泵功能来考虑, 人工心脏的研究应追溯到 1953 年 Gibbon 将体外循环应用临床。其心肺机利用滚动泵挤压泵管, 将血液泵出, 犹如人的心脏搏血功能, 行体外循环。受此泵的启迪, 1957 年 Kolff 和 Akutsu 研制了聚氨酯的人工心脏, 进行动物移植实验, 存活 1.5h, 开创了人工心脏的研究历史。之后, 1958 年日本渥美和彦、联邦德国 Bücherl 以及美国 Nose 等相继设立了专门的研究中心, 开展各种类型人工心脏的研究, 进行小牛、羊、狗等多种动物的人工心脏实验。1973 年后, 由于加强了人工心脏基础理论和材料方面的研究, 人工心脏实验动物存活期显著延长, 1980 年渥美和彦试验山羊存活期 232d, 1990 年他创造了最长成活期超过 350d 的结果, 与此同时, 人工心脏的研究进入临床。1969 年美国 Cooley 首次将聚氨酯全人工心脏用于临床, 为一名心肌梗塞并发室壁痛患者移植了人工心脏, 以等待供体进行心脏移植。此例虽因合并症死亡, 但这是利用全人工心脏维持循环的世界上第一个病例。1982 年美国犹太大学医学中心 Devries 首次为 61 岁患严重心脏衰竭的牙科医生 Clark 成功地进行了用 Biomer 及 Avcothane-51 材料制成的人工心脏移植。靠这颗重 300g 的 Jarvik-7 型人工心脏, 他生活了 112d, 成为世界医学史上的一个重要的里程碑。90 年代, 世界上已进行了二百多例全人工心脏的临床, 但全人工心脏尚处在以动物实验为主的研究阶段。

人工心脏分为全人工心脏 (TAH) 和辅助人工心脏两种, 前者替代心脏全部功能, 后者主要替代心室部分功能。因此, 辅助人工心脏又称心室辅助装置。辅助左心室功能的称左心室辅助装置 (LVAD), 辅助右心室功能的称右心室辅助装置 (RVAD), 辅助双心室功能的称双心室辅助装置 (BVAD)。其他的机械辅助循环最常用的是主动脉内气囊反搏 (IABP) 及体外反搏装置 (ECP)。

3.1. 人工心脏的原理与结构

不论是全人工心脏还是辅助人工心脏, 就它们的主

要部件而言, 基本上都可分为血泵、驱动系统、检测和控制系统及能源四个部分。

3.1.1. 血 泵

血泵是整个人工心脏系统的关键之一。血泵有多种形式, 从结构原理上可分为膜式血泵、囊式血泵、管型血泵、摆形血泵、螺形血泵五种。由于后三类血流动力学效果不好, 已很少使用。膜式和囊式血泵的基本构造由血液流入道、血液流出道、人工心脏瓣膜、血泵外壳和内含弹性驱动膜或高分子弹性体制成的弹性内囊组成, 图 2 为膜式血泵示意图, 图 3 为囊式 TAH 示意图。在气动、液动、电磁或机械力的驱动下, 促使血泵收缩与舒张, 由驱动系统及检测、控制系统调节心律、驱动压、收缩相与舒张相所占时间的比例。

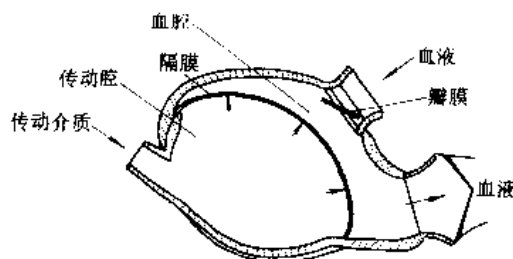


图 2 膜式血泵示意图

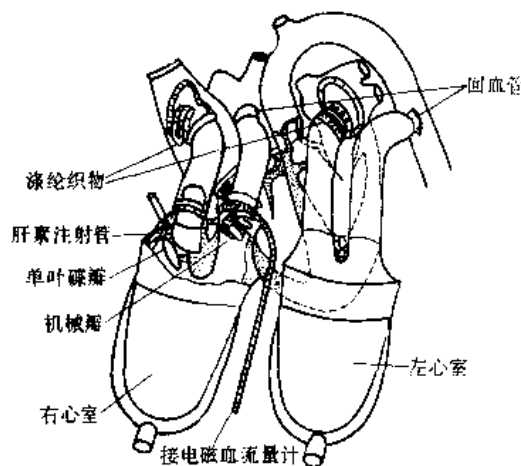


图 3 东京大学囊式 TAH 示意图

血泵的好坏与使用时间长短除与血泵的血流动力学与结构设计有关外, 主要和血泵材料的种类和性能有关。血泵内囊与驱动膜的材料要求具有优异的血液相容性与组织相容性, 即无毒、无菌、也无热原, 不致敏、致畸变及致癌, 不溶血, 不引起血栓形成及机体的不良反应。此外要求材料有优异的耐曲挠性能和力学性能。表 5 为国外主要的研究人工心脏者采用的材料^[1]。

表 5 国外主要的研究人工心脏者采用的材料

研究者及单位	人工心脏泵材	所用抗凝血剂
W. J. Kolff 美国犹太大学	Biomer ^① Avcothane 51 ^②	香豆素、阿司匹林
Y. Nose 美国克林夫兰医院研究所	Hexsyn ^③	只在手术中加入肝素
B. Bücherl 德国柏林自由大学	Pellethane 2363-80A ^④	香豆素、阿司匹林
堀美和彦 日本东京大学	聚氯乙稀涂布 Avcothane-51	只在手术中加入肝素
T. Akutsu 美国得克萨斯心脏研究所	Avcothane-51	肝素、香豆素

- ① 乙二胺扩链的嵌段聚醚型聚氨酯。
 ② 嵌段聚醚型聚氨酯与有机硅接枝交联共聚物。
 ③ 肝素化聚氨酯涂布嵌段聚醚型聚氨酯。
 ④ 丁二醇扩链的嵌段聚醚型聚氨酯。

虽然文献报道的血泵材料有加成型硅橡胶、甲基硅橡胶、嵌段硅橡胶、聚氨酯、聚醚型聚氨酯、聚四氟乙烯织物、聚酯织物复合物、聚烯烃橡胶、其他生物高分子材料以及高分子复合材料,但在上述各种材料中,聚氨酯具有更卓越的性能。临床应用的 Jarvik-7 型以及国外主要研究小组(表 5),仍以聚氨酯材料 Biomer、Pellethane 和 Avcothane 为主。但是聚氨酯长期植入后,血液中钙沉积易引起泵体损伤的问题尚未得到彻底的解决,有待进一步研究。

3.1.2. 驱动系统

人体心脏搏动血液依赖于心室肌肉舒张与收缩,而人工心脏的膜式、囊式及管式等血泵的动作则需借助于外力驱动,也即由驱动系统提供动能。对驱动系统的基本要求包括:

(1) 提供足够的动能,保证血泵产生有效的输出,并要求能量转换效率高,即输出血液的动能与驱动系统提供的动能之比尽可能地接近 1。

(2) 驱动系统要有良好的应答效应,即在人体全身情况变化时,驱动系统能迅速、灵敏地作出反应,根据人体代谢的需要,改变操作条件使血泵仍然产生符合人体生理需要的输出量、血压与血流波形。

(3) 尽可能地简化和减少能量转换和传递环节,以保证整个系统长期运行的可靠性与能量传递总效率。

(4) 驱动介质和传动连接件不应损害血泵隔膜的性能。如:气体驱动一般不采用空气,而选用二氧化碳或氮气及惰性气体;液体驱动不用水,而选用硅油或流变特性稳定的其他液体介质;推板驱动则要求推板与隔膜连接应力分布均匀,不产生应力集中。

(5) 连接植入体内的血泵与驱动装置的硅橡胶导管

应与人体牢靠相连,即应避免经皮通道侵入微生物,发生继发感染。

(6) 动能传递的损耗应小,并应减低发热、振动和噪音。

人工心脏驱动系统的形式分为磁力、机械、电动、液动和气动五种。从人工心脏长期存活的动物实验及临床应用的情况看,多采用电动控制、气体驱动系统来驱动血泵工作,并通过电磁阀或射流元件来调节驱动气体,以变化的压力驱动泵体,使输出血液满足动物及人体的生理需要。

3.1.3. 检测与控制系统

人体的心脏时时都在接受人体的各种信息,并及时调整其功能以适应人体的变化。人工心脏则在检测与控制系统的操纵下适应人体生理功能的变化。本系统是从血泵功能、驱动系统的各项指标及血液循环生理变化三个方面来进行检测与控制。

(1) 检测 检测单元包括记录与报警。它主要由传感器及信号处理器二个部件构成。前者要求能及时、清晰、真实、灵敏地反映各项检测参数的变化。后者要求能迅速地从传感器接受的信号中滤除不需要的成分,提取有用的信息。

(2) 控制 控制单元主要控制的参数有三项:血泵搏动频率(心率)、血泵每分钟泵出的血量(心搏出量)或血泵每搏动一次泵出血量(每搏量)及心动周期中收缩相(S)和舒张相(D)所占时间之比(S/D)。一般情况下,驱动压、心房压参数也加以控制。自动控制可采用多种途径进行,基本方法是提取生物信息后,经转换,再经计算机处理,实现生物反馈,以控制人工心脏的操作。一般根据 Starling 定律,通过测定静脉回流量,提取静脉压力

信息,以控制人工心脏的心搏出血量,或根据交感神经、迷走神经以及颈动脉窦的神经信息控制人工心脏,亦可根据激素水平(如去甲肾上腺素)及血内 PO_2 、 PCO_2 值来控制人工心脏的心搏出血量。

3.1.4 能源

人工心脏必须依靠外来能源才能转换推动血液循环,维持其正常工作。一般需要消耗功率20~25W左右。对能源的基本要求是:功率应大于25W,易于更换或补充,重量轻,便于携带,工作时安全无害,无废液、废渣、废气排出。但是能满足上述要求,且能植入体内长期使用的能源,尚未完全解决。体外常用的能源有:

(1) 交流电源 体外使用,亦可由电源线及经皮变压器与体内人工心脏联接使用。

(2) 高能直流电池 Ni-Cd 电池, Ag-Cd 电池等。

(3) 核能 ^{208}P , ^{238}Pu , ^{127}Tm , ^{14}C 等电池,其中以 ^{238}Pu 核能电池应用前景最佳。

(4) 生物电能源 已有人提出利用食物、肌力及生物电等能源来驱动人工心脏的想法,但离开实用距离尚远。

3.2 机械辅助循环的原理与结构

机械辅助循环以左心室辅助装置与主动脉内气囊反搏为主。主要用于心脏术后和心肌梗塞后严重心力衰竭。此外,体外反搏也是一种机械辅助循环的方法。

3.2.1 主动脉内气囊反搏装置

主动脉内气囊反搏装置虽然各生产厂的具体结构有所不同,但基本结构均由控制系统、气源系统和气囊导管三部分组成。该装置系在主动脉内放置气囊,该气囊用嵌段聚醚型聚氨酯制成。由控制系统控制气源系统,对气囊实施充气、排气。在心脏收缩期前的瞬间,气囊迅速排空,使主动脉收缩压下降,左心室射血阻力降低,后负荷减轻,从而降低了左心室收缩压力和心肌耗氧量。在心脏泵衰竭的情况下,心搏出血量随之增加,血液循环得到改善;另一方面,在舒张期前的瞬间,气囊突然充气膨胀,使主动脉近端舒张压迅速增高,大量血液进入冠状动脉,使其灌注压和血流量得到增加,从而有利于促进缺血区的侧支循环,改善心肌供血及末梢循环。

3.2.2 体外反搏装置

体外反搏是继主动脉内气囊反搏之后发展的一种无创性机械辅助循环方法。体外反搏装置的基本结构亦由控制系统、气源系统和反搏囊三部分组成。与主动脉内气囊反搏不同,它的反搏囊不是置在体内主动脉内,而是置于体外:大腿、小腿与臀部。体外反搏实际上是把人体的下半身当作一个血泵,在心脏舒张期前,反搏囊内迅速充

气,充气压力按小腿、大腿、臀部的次序逐步减少,使血液经下半身迅速反搏回主动脉,使主动脉内在舒张期产生比收缩期振幅更高的脉波搏动,从而改善心、脑、肾及其他器官的血液灌注。由于冠状动脉血液灌注75%是在舒张期,因此舒张期的额外搏动使冠状动脉血液灌注量增加,即心肌的血液灌注量增加较其他器官更显著。同时,灌注压力的提高有利于血液从缺血区外周动脉进入缺血区,促进侧支循环的形成。当心脏进入收缩期前,气囊内气体同时骤然排空,使下半身肢体血管压力同步骤降,集纳主动脉流出血液,主动脉收缩压下降,减少心脏射血时的阻力和心肌耗氧量,心脏搏出血量亦随之增加;但要注意静脉系统受压,回心血量增加,虽可增加心搏出血量,但对左心衰竭患者,由于这种前负荷增加,若不能增加心肌供血,改善心肌收缩以代偿,则有可能加剧心力衰竭。

3.3 临床应用

自1990年1月美国FDA取消了Jarvic-7型人工心脏的临床应用许可证后,作为心脏移植过渡的空气驱动人工心脏的临床应用急剧减少,只有散见的应用结果报告;之后又恢复了临床应用,到1992年12月已有249例临床应用报告,并有长期生存者。

辅助人工心脏中,在美国,气动辅助人工心脏至1993年3月使用计143例,其中1例为携带型的。植入式电动辅助人工心脏到1993年3月虽然只有5例临床应用,但其中有1例连续使用最长达503d。在日本,气动辅助人工心脏临床应用至1993年4月累积221例。

主动脉内气囊反搏,用于急性心肌梗塞合并心源性休克患者的紧急冠状动脉搭桥和坏死心肌切除术的术前准备,以及心脏直视手术后,出现低心输出综合症的患者,一般均能获得满意的治疗效果。1978年国际心脏外科会议对主动脉内气囊反搏的评价基本趋于一致,生存率50~60%,死亡病例多数与延误了主动脉内气囊反搏治疗时间有关。临床已把主动脉内气囊反搏作为手术室、急救室及冠心病监护病房的常规设备与治疗方法。

体外反搏是一种无创性的治疗方法,操作方便,在临床上已获得广泛的应用。它对于各种类型的低心输出量休克(出血性休克除外)、冠心病、急性心肌梗塞、脑动脉硬化、休克肾、视网膜动脉栓塞、突发性耳聋、多发性大动脉炎等患疾都有较好的治疗效果,并已成为临床增加人体主要器官血液灌注以及改善微循环的一种重要机械辅助循环方法。

4 人工心脏瓣膜^[14~25]

人工心脏瓣膜指能使心脏血液单向流动而不返流,具有人体心脏瓣膜功能的人工器官。对于心脏瓣膜病变,不能通过简单的手术或治疗恢复和改善瓣膜功能的患

者,可用人工心脏瓣膜替代病损瓣膜。

人工心脏瓣膜主要有二类:机械瓣与生物瓣。就世界范围而言,30%的人工心脏瓣膜的置换手术是使用生物瓣;但有的国家使用较少,例如日本仅5%左右的患者使用生物瓣。

机械瓣和生物瓣几乎同时在50年代末期与60年代初期临床应用获得成功。

自1959年Charles Hufnagel首次用由硅橡胶制成球阀,由不锈钢丝制成笼架,经缝合组装成笼架球阀型人工心脏瓣膜,为患者置换主动脉瓣成功以来,人工心脏瓣膜研究已经历了30余年。就机械瓣而言,50年代最早研究的是笼架球阀。60年代,Starr等人又进行了大量临床和基础研究,制成Starr-Edward球阀,并成为正式商品被广泛用于临床。1965年中国自行设计的人工心脏球阀型瓣膜采用国产硅橡胶球阀和不锈钢笼架在上海研制成功,并首次为风湿性心脏病二尖瓣狭窄关闭不全患者进行置换手术获得成功。术后该患者健康地生活了27年,成为世界上人工心脏瓣膜术后存活期最长的少数病例之一。之后,国内外又研究了碟瓣,70年代改进成倾斜型碟瓣;特别是应用了热解炭镀膜技术,明显地改善了血流动力学特性,降低了栓塞率;Bjork-Shiley瓣是这类型机械瓣的代表,得到了广泛的应用。70年代末研制出了双叶式机械心脏瓣膜,并于80年代初正式成为商品。这种瓣膜运动灵活,有效开口面积大,跨瓣压差小,血栓率低,问世以来倍受青睐,St. Jude双叶机械瓣是其代表,已大量用于临床。

虽然机械瓣取得了长足的进步,但患者需终生抗凝,这是其致命的弱点。机械瓣12年的生存率仅达42%左右,并且还有些患者不适合置换机械瓣。

生物瓣指采用生物材料作为瓣膜制成的人工心脏瓣膜。如果把同种瓣膜置换也归属于生物瓣的范畴,生物瓣临床应用的历史可追溯到1952年。但直至1955年才有Murray用同种主动脉瓣植入病人降主动脉以治疗主动脉瓣关闭不全获得成功的报道。1962年Ross用同种主动脉瓣在冠状动脉开口下方进行原位替代获得成功。1965~1968年间Binet及Carpentier等将异种主动脉瓣(猪主动脉瓣)用于临床。随后又有自体阔肌膜瓣的研究报道。这些早期的生物瓣因消毒和除抗原两个根本问题没有完全解决,四年损坏率高达70%以上。直到1968年Carpentier创建了戊二醛处理方法,才使生物瓣进入了实用阶段。1971年Ionescu成功地将牛心包瓣植入人体。经戊二醛处理的Carpentier-Edwards猪主动脉瓣和Ionescu-Shiley牛心包瓣是这些生物瓣的代表。由于材料来源广,制造工艺简单,流体动力学性能优异,特别是术后无需抗凝,70年代生物瓣得到迅速发展。但自80年代中、后期以来,生物瓣的耐久性问题逐渐暴露,发展处于停滞状态,没有突破性进展。

4.1. 原理与结构

4.1.1. 机械瓣

最早使用的机械瓣是笼架-球阀,其基本结构是在一金属笼架内有一球型阻塞体(阀体)。当心肌舒张时,阀体下降,瓣口开放,血液可从心房流入心室;心脏收缩,阀体上升,阻塞瓣口,血液不能返流回心房,而是通过主动脉瓣流入主动脉,至体循环。笼架-球阀有几种型式,但由于置换手术后,常出现心律失常,特别是心室心律失常(其原因主要是由于笼架在心室内占一定的体积,心脏收缩时,心肌接触笼架后,就易产生期前收缩)。之后,发展了碟瓣。碟瓣的工作原理与笼架-球阀相同,只是阀体为碟型,瓣架较低,有三根或四根支柱,笼架可为开放式或封闭式。由于碟瓣和笼架-球阀属周围血流型,即血液必须绕过阻塞体,从其周边通过,因此血流阻力和跨瓣压差大,易产生涡流,形成血栓,溶血多,若碟片强度不好,还会造成变形磨损等情况。此外,使用中还发现阻塞体卡在笼架的对角位,造成患者因急性闭锁不全而突然死亡,因此,此类机械瓣未被广泛采用。后来,在此基础上又发展了倾斜碟瓣。阀体仍为碟型,但由圆形瓣环内交链结构将其悬夹于瓣环内,流入面呈凸形,流出面呈凹形。植入后当心室舒张时,碟片开放,金属丝钩住碟片凹面边缘,使其倾斜 $60^{\circ}\sim 80^{\circ}$,故血液从两侧流过,形成一个大孔和一个小孔,尽管阻塞体仍在中央,但由于碟片倾斜 $60^{\circ}\sim 80^{\circ}$,故血流大部分从瓣中心流过,因之又称为半中心血流型。血流阻力小。当心室收缩时,碟片随血流逆流关闭瓣口,此类瓣是目前临床应用最多的一种机械瓣。临床应用较多的最新的瓣是双叶瓣(见图4):

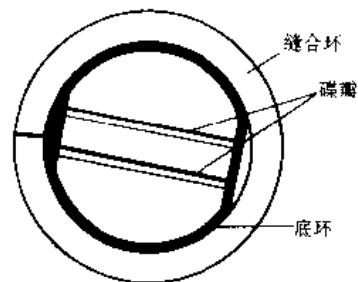


图4 St. Jude 中心血流型双叶瓣正视图

其基本结构是两个半圆形瓣环内,有两个半圆形的碟片以铰的形式固定在底环上,犹如两扇门一样可以自由开关。开放角度可达 87° 。碟片打开时,血流可通过瓣口,瓣叶关闭时,可防止血液返流,属中心血流型。若二碟片中有一片发生故障,另一片仍能起关闭作用,一般情况下不会导致患者立即死亡。此类瓣由于碟片动作灵活,有效瓣口面积大,跨瓣压差小,血栓形成少,已大量用于临床。

综上所述,机械瓣虽然种类繁多,但基本结构相同,由缝合环、金属瓣架和阻塞体三部分组成。

(1) 缝合环 此为人工瓣膜固定于患者心脏瓣环的部分,因需用缝线固定,均采用针织材料。常用的材料有聚四氟乙烯、聚酯、聚丙烯,90年代有采用碳纤维的。织物要求有一定的松紧性和厚度,便于缝合后和瓣环贴紧。此外,缝合环因植入地点不同,尺寸亦不一样,房室瓣需宽些,主动脉瓣则应狭小些。早期缝合环有置于瓣环上者,也有置于瓣环下者,现在均采用瓣环上固定的方式。

(2) 金属瓣架 它由金属底环及支柱组成,底环系血液流入口,外侧有环形凹槽,以固定缝合环。支柱在流出口,虽不同类型的瓣支柱的尺寸及形式不同,但阻塞体均在柱内作开闭运动,即支柱的高度规定了阻塞体运动的距离。阻塞体在支柱内一般允许作随机旋转,以改变与金属架的触点,从而减少局部过度磨损。金属架大多采用钛合金和超硬金属制造,用得最多的是超硬金属 Stellite (钨铬钴合金)。

(3) 阻塞体 阻塞体又称阀体,它是控制瓣膜关闭的关键部件,不同类型的人工瓣膜,阻塞体的形式也不尽相同,有球形、碟片形、凹凸镜形、双叶形,还有圆锥形、哑铃形等等。阻塞体的尺寸有二种设计方式,一种是阻塞体外径大于金属环内径,另一种是小于金属环内径,这二种设计各有利弊。由于倾斜瓣的大量使用,后一种设计更臻完善。有一点要强调,由于阻塞体在血液中运动,因此要求它的相对密度与血液接近,以减少流体阻力。

阻塞体的材料曾采用过硅橡胶(主要用于笼架球型瓣),碳材(用于 Björk-Shiley 型瓣),聚四氟乙烯(Beall 瓣)和各向同性炭等。广泛应用的是各向同性炭,它采用挥发性的碳氢化合物在 1000~2100℃ 的温度下热分解,生成半液体微滴,沉积在适当的基体(如炭素材料、金属、陶瓷等)上而制成。它的力学强度高,耐化学腐蚀性强,有文献报道,在模拟试验机上试验并经计算,它的耐久性可达 100 年以上,同时它的血液相容性优异,血栓栓塞率很低。

4.1.2. 生物瓣

全部或部分使用生物组织,经特殊处理而制成的人工心脏瓣膜称为生物瓣。由于 60 年代的机械瓣存在诸如血流不畅,易形成血栓等缺点,探索生物瓣的工作得到发展。根据取材来源不同,生物瓣可分为自体、同种异体、异种异体三类。若按形态分类,则分为二类,一类为异体或异种主动脉瓣固定在支架上,另一类用片状组织材料(如心包或硬脑膜包裹在三个支柱的金属架上)经处理固定在关闭位。

经二十多年的努力,生物瓣虽临床得到应用,但在流体力学、瓣功能持久性及生物相容性方面仍达不到人的心脏瓣膜的标准。今后发展目标包括:

(1) 具有近似人体心瓣的流体力学性能,即瓣口开放阻力最小,关闭迅速、严密,瓣口两侧无压力差,瓣口附近的流场近于生理状态,无异常涡流。

(2) 使用寿命长,瓣材料的化学和物理性能长期稳定不变。

(3) 与人体有良好的相容性,无致血栓作用,无异物反应,不破坏血液成分,不引起免疫学的排异反应,瓣活动无噪音,不影响病人正常生活。

(4) 便于外科原位置换,易于制造,价格适宜,便于推广应用。

生物瓣的支架通常采用镍钛等金属合金或聚丙烯塑料制成,外层包绕涤纶编织物。生物材料主要用作瓣叶。材料来源如表 6 所示。

表 6 生物瓣材料来源

来 源	半月瓣装置	生物瓣组织
自体	肺动脉瓣	阔筋膜
同种异体	主动脉瓣	硬脑膜
异种异体	猪主动脉瓣	牛心包

各种生物瓣的体型和机械瓣一样,有一个缝合环以固定在患者的瓣环上。置换位置不同,缝合环设计不同,房室瓣宽而厚,主动脉瓣则窄小且薄。

由于长期植入体内并在血液中承受一定的压力,生物瓣材料会发生组织退化、变性与磨损。生物瓣材料中的蛋白成分也会在体内引起免疫排异反应,从而降低材料的强度。为解决这些问题,虽采用过深冷,抗菌素漂洗,环氧乙烷、甲醛、 γ 射线、 β -丙内酯处理等,但效果甚差,直到采用甘油浸泡和戊二醛处理,才大大地提高了生物膜的强度。简化的 Carpentier 方法如下:取新鲜材料(要求在屠杀后 1h 内取出),保持清洁并置于生理盐水中,解剖处理,清除脂肪及其他杂物。再将生物组织用 Hank's 液(一种含多种离子及葡萄糖的培养液)浸泡、漂洗,从而清除组织内绝大部分可溶性蛋白,以减少生物瓣在人体内的抗原性,但主要保留其弹力纤维;然后用 0.4~0.65% 戊二醛溶液浸泡,使赖氨酸和羟赖氨酸残余的氨基之间以化学键的方式交联。由于胶原纤维、弹力纤维和糖蛋白等形成分子内和分子间交联,从而处理后的生物组织变得更结实、更稳定。电子显微镜下观察,处理后仍保持胶原的形态和结构,同时强度提高 4~6 倍,而抗原性较新鲜材料降低 100 倍。为避免长期存放在戊二醛中引起材料变色和发硬,可在戊二醛中固定二周后,移入 4% 甲醛溶液中。

生物瓣的手术死亡率及近期效果与其他型机械瓣并无显著差异。生物瓣替换后,血栓栓塞率很低,术后 10

年的瓣膜损毁率也不高,同时它不像机械瓣置换后需进行长期抗血栓治疗,从某种意义上看,更适合交通不便,远离大城市的广大农村患者使用。问题是10年以上的耐久性还有待进一步观察。增进生物膜持久性及解决生物瓣的钙化问题,仍是今后生物瓣研制的主要目标。

4.2. 临床应用

对于心脏瓣膜病变情况严重,根据病理类型不宜采用瓣膜分离、修补等手术治疗或手术治疗也无望恢复功能的患者,可采用人工心脏瓣膜置换术。对二尖瓣病变患者确定治疗方案时,应以心功能作主要依据;主动脉瓣患者除考虑心功能外,还应依据血液动力学指标综合分析。影响术后人工心脏瓣膜长期安全、有效工作的因素很多,除了与人工心脏瓣膜的类型及生产厂商有关外,还与病例选择、手术水平等因素有关。

生物瓣临床应用的主要问题是瓣膜的耐久性问题,即组织的退行性变:表现为纤维蛋白渗出,胶原纤维断裂,弹力纤维皱褶消失、血浆蛋白沉积、瓣叶钙化、变硬甚至发生表面溃烂等情况,据Kawachi对猪生物瓣的10年长期疗效的研究,10年完好率主动脉瓣为 $(62 \pm 8)\%$,二尖瓣为 $(53 \pm 5)\%$,三尖瓣及肺动脉瓣为 $(80 \pm 13)\%$ 。Burdon用Cox回归分析其临床数据认为二尖瓣置换及年轻患者是10年完好率的危险因素;因此,猪生物瓣是高龄患者及右心系统瓣膜(三尖瓣、肺动脉瓣)置换术的有效人工瓣膜。但对于其他领域,尤其是二尖瓣,生物瓣的耐久性仍是个大问题。

生物瓣损坏前,在超声心动图的长期随访中可发现异常,如瓣叶增厚、钙化、活动开放幅度减少等。心脏听诊及心电图上也均有异常变化。一旦确立诊断,应结合心功能的情况及时再次施行手术更换瓣膜。因此,生物瓣的适应范围为:禁忌施行抗凝血治疗的患者,希望妊娠的年轻妇女(一些抗凝剂会通过胎盘损伤胎儿)以及高龄而且估计以后的寿命不会超过15年患者的右心系统瓣膜。儿童禁忌使用生物瓣,对抗凝治疗无禁忌的年轻患者不应使用生物瓣。

机械瓣极少发生结构破坏,基本上能满足功能的倾斜碟形瓣及双叶瓣已在世界范围内应用。Milano对 60° 开放角的倾斜碟形瓣进行了长期疗效观察,瓣膜完好率:二尖瓣为 $(97 \pm 2)\%$ 、主动脉瓣为 $(92 \pm 2)\%$ 、双瓣置换为 $(62 \pm 15)\%$;血栓并发症发生率:二尖瓣为 $(1.2 \pm 0.3)\%$ 病人年、主动脉瓣为 $(1.3 \pm 0.2)\%$ (病人年)、双瓣置换为 $(2.1 \pm 0.8)\%$ (病人年)(病人年系指病人术后一年内的时间)。

机械瓣的主要缺点是术后的血栓栓塞,患者术后需长期服用抗凝剂,并要密切观察凝血酶原时间。但是,即使定期检查凝血酶原时间亦不能完全杜绝血栓阻塞及出血不止的情况发生,因为血栓阻塞除与瓣膜有关外,尚与

患者本身的因素有关。因此,一般生物瓣置换后,抗凝治疗三个月即可,而机械瓣则需终生抗凝。

机械瓣的适应范围为能耐受抗凝治疗的年轻患者。此外,儿童只能选用机械瓣。

5. 人工血管^[26~32]

血管的局限性病变如动脉瘤、动脉狭窄、血管破损等一般难以修复,在切除病变血管后需用口径及形状适宜的血管替代物连接断端,以恢复正常血液循环。这种置换病变血管、修复血管的血管替代物称为人工血管。

人工血管可分为生物人工血管和非生物人工血管两类。前者指利用同种及异种生物体的组织或器官经处理作为人体血管替代物;后者指非生物来源的人体血管替代物。临床广泛使用的多系非生物人工血管。因此人们习惯将非生物人工血管简称为人工血管。

用合成高分子材料制成人工血管的研究已有四十多年的历史。1952年Voarhees在动物实验中偶尔发现遗留在犬右心室内数月的丝质缝合线被一层血纤维蛋白沉积物包裹,形成一个光滑表面而不形成血栓;继后他用聚氯乙烯布状制品进行犬的心室血管修复,也发现有类似的情况。他的发现促成了纤维组织型人工血管的临床应用。50年代的人工血管多采用尼龙(聚酰胺)为原料,由于尼龙在体内易水解导致破损,60年代后,改用涤纶(Dacron,聚对苯二甲酸乙二醇酯)纤维编织人工血管,临床获得满意的效果。织造的技术也有改进,编织的人工血管逐渐被针织和机织人工血管所替代,机织绒毛型人工血管也已在临床应用。人工血管的织造材料先后开发了:涤纶、特氟纶(Teflon,聚四氟乙烯)、聚丙烯腈、聚氨酯、蚕丝等不同品种。80年代又开发了膨体聚四氟乙烯等非织造人工血管,临床应用获得成功。90年代以来针对人工血管临床应用存在的问题及临床应用的需,开发了不同孔隙率的聚酯人工血管、明胶或I型胶原复合于内深层的聚酯人工血管、聚氨酯小口径人工血管、上皮细胞附生于聚酯血管内的杂化型人工血管、牛内胸动脉制成的生物人工血管等新的品种。人工血管在血管外科中已占据越来越重要的地位。

5.1. 原理与制造

由聚酯、聚四氟乙烯纤维编织制成的管形材料植入体内后,易于粘附血浆蛋白进而粘附并激活血小板和内源性凝固系统,从而在材料表面形成血浆蛋白层,血小板、纤维蛋白、白细胞等血液成分附着层。植入数日后,形成纤维蛋白网,红细胞被网入网中,1~2周后,出现纤维母细胞,数月后,材料内壁形成管内膜,外壁形成结缔组织进而形成新的内皮细胞,此时发现形成一种结构与血管壁类同的稳定的内膜——伪内膜,在其上面不再产生新的凝血。人工血管就是基于以上的原理设计制

成的。

人工血管的主要品种有二类,一类是织造型的人工血管,另一类是非织造型的人工血管。

(1) 织造型人工血管 临床应用的人工血管主要还是织造型的人工血管。主要织造方法如下:

a. 机织又称平织 机织系采用经、纬两个方向的纤维上下交错、左右穿梭编织。机织人造血管织造紧密,管径恒定,壁面孔隙较小,断端易松散,缝合较困难。由于该种血管漏血少,因此适于手术时易出血的高血流量及高血流速的胸主动脉和主动脉弓等大血管的置换,亦适于人工心肺等必须用肝素的手术。

体外实验表明,机织涤纶人工血管抗凝血性不如聚四氟乙烯好,但在机体内变性和内膜形成等方面都较后者为优,因此临床上人工血管还以涤纶为材料。由于机织涤纶移植硬度大,缝合困难,因此改善了其纤维的制造法。商品名 Veri-Soft 的质地柔软,易于缝合,使用前不需预先软化处理,但是许多医生使用时,仍愿进行凝结软化处理,以便与直径粗大的动脉缝合,而且血流通畅。

b. 针织 系采用线圈式编织的方法,所织成的人工血管伸展性较差,壁面孔隙较大,质地柔软,其断端不易松散,缝合容易。由于孔隙较大,利于移植后组织的长入,但手术时易渗血,为此,一般术前需进行预凝血处理,以减少管壁渗血。与机织涤纶人工血管相比,它具有孔度大,伪内膜形成好等优点,因此,宜用于不需要使用肝素的末梢血管重建。为促进新生内皮的形成,已有人将纤维间隙和孔度增大到 $3500 \sim 4000 \text{ ml}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ 。Saivage 等提倡,为提高人工血管内壁与血液以及外壁与纤维性结缔组织等的相容性,应使内外两壁带有绒毛。利用人工血管内面附着的纤维绒毛高度可以调节伪内膜厚度。附着的纤维层厚度在 $100 \mu\text{m}$ 以下时,纤维素层从血中摄取营养而形成稳定伪内膜。

c. 皱纹加工 用合成纤维织制的无缝人工血管仅具有伸展性而无屈挠性。许多情况下,不宜作为血管替代物,需进行加工成皱纹式后,方能临床应用。一般采用热处理的方法进行定型。移植后皱纹会消失,尤其动脉置换更为明显。经皱纹加工后,一般缝合时,刺针较费劲,故有人主张在人工血管壁两侧设一方向标志线,以利于缝合。临床还发现移植后,皱纹凹陷处常形成过多的纤维蛋白沉积,易发生钙化等不良反应。因此又有人主张在不发生扭曲的人工血管置换部位,可使用无皱纹及细皱纹的人工血管。

(2) 非织造型人工血管 广义的非织造型人工血管应指所有不通过织造途径制成的血管替代物。聚甲基丙烯酸甲酯、内壁粘涂尼龙短纤维的硅橡胶人工血管等虽有文献报道,但临床应用甚少。临床应用最多的品种为膨体聚四氟乙烯 (EPTFE),系用聚四氟乙烯经压迫拉伸等工艺加工而成;其表面呈起伏状连结,柔顺性好,并易形

成伪内膜,有很强的抗凝血性。与一般合成纤维编织的人工血管不同,它为连续多孔性结构,孔间隙平均为 $3 \mu\text{m}$ (动脉用) 和 $2 \mu\text{m}$ (静脉用)。此移植漏血少,即使不形成伪内膜也能获得很强的抗凝血性。其内径为 $3 \sim 24 \text{ mm}$,但内径 4 mm 以下者通畅率低。为防止屈曲结纽,外壁加工成环形。

(3) 人工血管的表面改性 由于人工血管内表面形成的伪内膜上,所有的细胞不与周围组织相连通,因此均需要通过渗透作用依靠血液获得营养物质和排除代谢产物。如果形成的内膜过厚,营养供不上,细胞就不能成活,坏死的细胞会从底物上脱落下来,导致底物裸露,引起凝血,所以生长的伪内膜不能太厚。采用超轻、超薄的编织纤维使其生成一层极薄的活体已成为发展趋势。为此,进行了大量的研究,如多孔的聚四氟乙烯中浸入水溶性聚乙烯醇,使表面形成多孔性膜,可以对血浆纤维蛋白吸附起阻缓作用;为改善聚四氟乙烯与机体细胞的粘接力,可在多孔人工血管外侧包上一层与组织粘合性较好的树脂。还有不少研究者采用改性的骨胶原作为涂层树脂,获得了良好的效果。野一色、宫田等人系统地研究了骨胶原、甲基化骨胶原以及丁二酰化骨胶原作为人工血管涂层的情况,他们发现血小板粘附量的顺序是:甲基化骨胶原 > 骨胶原 > 丁二酰化骨胶原。内源性凝固系统接触活化的顺序是:丁二酰化骨胶原 > 骨胶原 > 甲基化骨胶原。在体内的人工血管移植实验中,甲基化骨胶原涂层由于血小板血栓而堵塞。丁二酰化骨胶原则抑制血小板粘附,仅适度激活内源性凝固系统,生成厚度为 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 的纤维蛋白层,一周后出现内皮细胞,1个月后形成伪内膜,因而得到良好的抗凝血性。

5.2 临床应用

作为血管替代物,人工血管主要应用于大、中动脉,如主动脉、髂动脉、股动脉等。内径小于 8 mm 的人工血管,特别是 6 mm 以下的口径易发生血栓栓塞。静脉置换由于血液流动缓慢,术后较动脉更易发生血栓栓塞,一般只用于腔静脉段的置换。从临床应用实际看,胸主动脉的置换一般采用涤纶和聚四氟乙烯人工血管;腹主动脉及髂动脉段的置换除上述二个品种外,亦选用真丝人工血管。膨体聚四氟乙烯人工血管主要用于股总动脉以下,膝关节以上部位动脉置换;此部位尚可使用绒毛型涤纶人工血管。所有静脉置换和膝关节以下动脉置换宜用膨体聚四氟乙烯及氨纶人工血管。氨纶人工血管的弹性、穿刺性好,尚可作血液透析患者动、静脉瘘的置换。

据报道, Sauvage 绒毛状人工血管移植后 1~2 年的通畅率:股动脉-腘动脉搭桥为 73%,主动脉-股动脉搭桥为 89%。针织涤纶人工血管的 17 年累积通畅率:主动脉-股动脉搭桥为 70%,腘动脉-股动脉搭桥为 55%。Stephen 等报道,自体大隐静脉和 Cooley 双绒毛人工血

管两者移植于股动脉-腘动脉的1年通畅率,对间歇性跛行患者均为50%左右;而对坏死病患者,自体大隐静脉的通畅率较好。远期通畅率虽决定于宿主病变程度,但股动脉越到远端,针织涤纶人工血管移植的效果越差。有报道用EPTFE人工血管做股动脉-腘动脉搭桥,2年和6年通畅率对膝上部者分别为88%,78%,对膝下部者分别为58%,43%。卓瑞等的EPTFE人工血管4年累积通畅率,对于股动脉-腘动脉搭桥术,膝上者为66%,膝下者为53%。但将远端吻合部改用自体大隐静脉的复合人工血管的通畅率为70%,而单用EPTFE的通畅率仅为56%。Flinn等也报道,在股动脉-腘动脉搭桥时,若得不到足够长度的自体大隐静脉,至少远端吻合部应使用自体大隐静脉。美国Gore公司报道,自1975年9月至1982年12月共使用EPTFE人工血管26814条,通畅者22649条,股动脉-腘动脉搭桥通畅率膝上者为87%,膝下者为73%。1979年中国EPTFE人工血管在上海塑料研究所研制成功,1981年开始用于临床。这种材料的人工血管远期效果较好,有研究者报道用EPTFE做主动脉-冠状动脉搭桥,是很有希望的人工血管材料。

由人工血管引起的早期及晚期的并发症通常并不多见,其中感染的发生率约在1.3~6.0%。引起早期感染的原因多与人工血管的灭菌不彻底及手术无菌操作不严格有关。对于循环功能不全而移植人工血管的患者,由于组织长期供血不足及缺血,导致机体免疫功能下降,也会增加术后发生感染的机会,因此,提高人工血管的抗菌能力也是今后需努力解决的问题。栓塞仍然是影响远期治疗的主要问题,特别是小口径人工血管的防栓塞仍然是临床追求的重要目标。

6. 人工肺^[38~58]

人工肺系指用于血气交换,调节血内氧和二氧化碳含量,取代人体肺的装置。该装置亦称氧合器、血气交换器。人工肺和血泵配合构成人工心肺机,以往主要用于心血管手术时的体外循环。膜式人工肺除用于心血管手术的体外循环外,还可用于急性呼吸衰竭的支持,体外循环膜式氧合(ECMO)由此而诞生。植入性人工肺已进入了实验阶段。

人工肺作为体外循环一部分,是应用较早的人工器官之一。1882年,Schröder首次提出在体外静脉血内通入氧气使血液氧合的设想。1928年Bayliss提出以转碟方式使血液形成薄膜进行血液氧合。1939年静立垂屏式氧合器问世。1950年Clark提出用微孔玻璃做发泡装置进行血液氧合,这是现今鼓泡式人工肺的先驱。1953年Gibbon首次应用不锈钢片制成垂屏式人工肺进行体外循环开展心脏直视手术获得成功,建立了鼓泡式人工肺和体外循环技术的概念,推动了心脏外科的发展。1955年Kolff首次用聚氯乙烯膜研制出初型膜式人工肺。

1960年Kdow用硅橡胶膜制出膜式人工肺获得了良好的氧合效果。随着多种高分子材料的不断涌现,以聚四氟乙烯、聚砜等膜材制成的平板折叠式、卷筒式人工肺,特别是聚丙烯空心纤维型人工肺问世后,使灌注压更低,血氧交换效果更佳,人工肺的性能达到了一个新的水平。

膜式人工肺在临床已得到广泛的应用,特别对于高龄患者、儿童、病情复杂的患者,可明显地减少合并症。同时,膜式人工肺救治急、慢性呼吸功能衰竭患者的报告越来越多。

90年代又开发了液膜式人工肺,它利用氟碳化合物与血液接触,达到血气交换的目的。自1987年Monfe提出大静脉内插入空心纤维,用外部灌注方式进行气体交换的构思以来,植入式人工肺的研究方兴未艾,但由于抗凝血问题及血气交换性能等方面存在技术上障碍,要达到实际应用尚需付出艰苦的努力。

利用胎盘的混合型呼吸辅助系统,也在研究之中。

6.1. 原理与结构

临床应用的人工肺大多是将人体血液引出体外,利用血气直接交换、跨膜气血交换、液血气体交换等原理使血液氧合,二氧化碳被交换出去,新鲜血回输体内,进而完成替代人体肺进行呼吸的功能。

临床应用的人工肺主要有:静立垂屏式人工肺、转碟式人工肺、鼓泡式人工肺与膜式人工肺四种。

(1) 静立垂屏式人工肺 1953年由Gibbon首创,它由上方储血室、氧合室、下方储血室构成。氧合室内垂挂3~14片不锈钢片,每片长、宽为40×30cm。血液由上方储血室进入氧合室,在钢片上形成薄膜。氧合室内通入氧气,使薄膜在高氧的情况下进行血气交换,氧合后的血液进入下方储血室。操作需用两个血泵,一个血泵把血液注入上方储血室,另一个血泵把氧合后的血液由下方储血室注入体内。氧合血量500~3500ml/min,氧饱和度为95~100%。基本上能满足婴幼儿和成人的需要。但由于组装困难,不易清洗和消毒,血幕形成困难而且形成后不能中断和预充量大等缺点,已很少应用。

(2) 转碟式人工肺 1948年由Björk设计,以后被不断改进。在人工心肺机上有一横卧半圆形血槽,上方为半圆形有机玻璃盖,血槽中心有轴,轴上装有碟片,轴的不断旋转带动碟片旋转,使血液在碟片上形成薄膜,从而与血槽中的氧进行血气交换。血气交换取决于下列因素:血液与气体的流速、碟片旋转的速度、血槽内血平面的高低、碟片的大小和形状、温度及血液粘度等。这种装置有良好的血气交换功能,血液损伤相对较小,但由于预充量大、安装费时、不易清洗及消毒等原因,已较少使用。

(3) 鼓泡式人工肺 鼓泡式人工肺是临床广泛应用的一种类型,示意图见图5。1956年由Dewell首创,经改进后,有多种商品供应。其基本原理是:气体经发泡装

置形成微小气泡,并和血液混合而进行血气交换,氧合后的血液经祛泡过滤,变温后输回体内。

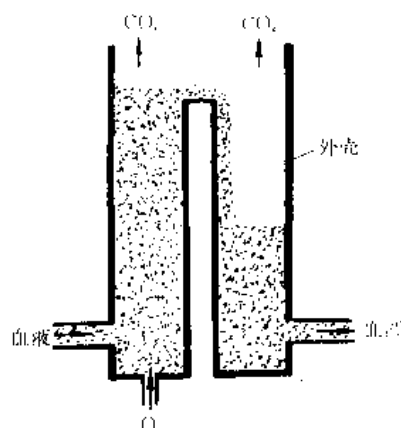


图5 鼓泡式人工肺示意图

该型人工肺的气体交换功能与下述因素有关。

a. 气泡大小 气泡大则数目小,气血接触面积也小,气体交换功能差;反之,气体交换功能好,但消泡困难。

b. 氧合柱的长度 氧合柱长,血液气体接触时间长,气体交换功能好,但氧流量要加大,亦会导致血液涡流增加,血液破坏的可能性加大;氧合柱短则与上述相反。此种氧合器的消泡、过滤多采用2~3级消泡过滤装置,即涂有硅油的120~180 μm 孔径的聚酯网及60~80 μm 和20~40 μm 孔径的海绵状聚氨酯。应尽量减少循环中的微栓,包括气泡、血细胞聚集物、硅油、纤维素等。

(4) 膜式人工肺 此种人工肺是按照肺泡气体扩散生理功能而设计的,血液和气体由一层高分子薄膜隔开,示意图见图6。当静脉血进入人工肺时,其 P_{O_2} 约为5.33kPa(40mmHg)左右。气侧由于通入100%的氧,其 P_{O_2} 为9.33kPa(70mmHg),故膜两侧存在压力梯度。氧经膜扩散到血液,使血液氧合。气侧的 P_{CO_2} 为0~0.667kPa(0~5mmHg),血液侧为5.33kPa(40mmHg), CO_2 经膜由血侧向气侧扩散,使二氧化碳逸出。由于膜式人工肺的特点是由膜将血液与气体分开,避免了由血气直接接触引起的血细胞破坏和蛋白变性,亦减少了气栓和微栓产生的机会,可安全地应用于长期体外循环,更适用于长期呼吸衰竭的支持。从这个意义上讲,膜式人工

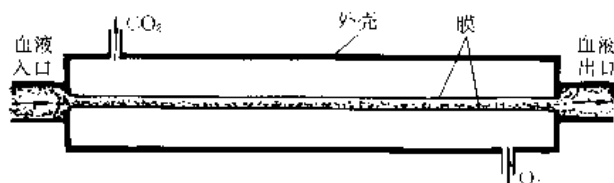


图6 膜式人工肺示意图

肺代表了人工肺的发展方向。

模式人工肺用的薄膜主要类别示于表7。

表7 膜式人工肺使用的高分子薄膜

无孔薄膜
硅橡胶
二甲基硅橡胶
氟硅橡胶
二甲基硅橡胶
微孔薄膜
聚四氟乙烯
聚丙烯
聚砜
复合膜
微孔薄膜表面涂布超薄膜(聚丙烯微孔薄膜+硅橡胶)

无孔薄膜以硅橡胶膜为代表,已广泛地应用于膜式人工肺,如Land Edwards, G-E Peirce, Sci-Med Kolobow卷筒式人工肺,毛细管式人工肺等都采用硅橡胶作为膜材料。无孔薄膜的优点为气体扩散性能好。由于无微孔,因此不会有水蒸气渗出而形成“湿肺”,以致影响功能,故可长期用于体外循环膜氧合对呼吸衰竭的支持。但硅橡胶膜仍有其缺点,今后改进的方向集中在:a. 提高薄膜强度;b. 改进 N_2 , O_2 , CO_2 透过率之比,使其接近生理状态;c. 降低气、液膜的传质阻力;d. 提高它的血液相容性。

微孔薄膜由于有微孔,气体分子与血液直接接触,血气交换功能良好,如Travenal膜式人工肺系采用聚丙烯微孔薄膜,膜厚5 μm ,孔径约100nm(1000 \AA)。Capiox空心纤维人工肺采用聚丙烯空心纤维,膜厚25 μm ,内径200 μm ,微孔孔径为65nm(650 \AA)。缺点为长期应用有水分及血清渗出,影响气体交换功能。

复合膜由两种膜材组成,如法国Hospal膜式人工肺的薄膜即由滤纸两面涂上硅橡胶构成;或微孔聚丙烯涂以硅橡胶。复合膜可克服微孔薄膜的水分渗出和硅橡胶薄膜力学强度不高的缺点,而发挥两者的优点,是今后膜式人工肺的发展方向。特别是开发新的富氧和高通透性硅氧嵌段共聚物是非常有意义的。

膜式人工肺可分为:平板型、管型、液膜型和透析型四种。

a. 平板型 平板型由平板薄膜组合而成。它又可分为折叠型和卷筒型二种。折叠型以Travenal膜式人工肺为代表,其薄膜由微孔聚丙烯组成,薄膜折叠成手风琴状,气侧有支持分隔板分隔,以保证气体能均匀地分布,血液侧有尼龙网分隔,避免薄膜相互贴附而使血液分布不均匀。折叠膜间另有一长方型气囊,充分加压后,可使附着在膜材表面的血膜变薄,有助于提高气体交换功能;

卷筒型以 Sci-Med Kolobow 膜式人工肺为代表,其薄膜由硅橡胶组成,厚约 $50\mu\text{m}$,血面复有“#”形尼龙网。硅橡胶膜先密封成长方形的袋状,有数根毛细管通出,以进气和排气。袋内有尼龙网支撑,避免薄膜相互贴附。将袋形薄膜卷缠在轴上。血液在袋外经过,气体由袋内进出。它是广泛用于临床的膜肺,对长期呼吸衰竭的支持,效果尤佳。

b. 管型 管型可分为毛细管型和空心纤维型二类,毛细管型多采用硅橡胶制作,多用于人工肺的质量传递和植入性研究,空心纤维型以 Capiiox 人工肺为代表,由聚丙烯空心纤维组成,微孔孔径为 65nm (650\AA),孔隙率 50% 左右,纤维内径 $200\mu\text{m}$,壁厚 $25\mu\text{m}$,根数为 $(1.6\sim 3.0)\times 10^4$,同时附有热交换器,性能良好,已在临床广泛使用。

c. 液膜型 液膜型原理是氧气经氟碳化合物后,形成氟碳化合物包裹氧气的小气泡,小气泡进入血液后,通过氟碳化合物薄膜进行气体交换。该型仍处于实验阶段。

d. 透析型 该型人工肺采用类似于人工肾的血液透析装置。透析液内置入过氧化氢,膜面涂有催化剂氧化铈等,以加速过氧化氢分解为氧,从而达到摄取氧和以碳酸氢根的形式排出二氧化碳的目的。临床已使用。

6.2 临床应用

人工肺应用最广泛的是与辅助循环装置(血泵)联合使用,短时间代替机体的心肺功能,使人体的心脏与肺暂时停止工作并阻断循环,以进行体外循环心内直视手术。通过体外循环技术已能矫正多种先天性、后天性、心内外及大血管畸形等疾患。其次,给呼吸功能衰竭的患者提供一种新的辅助治疗手段,即体外循环膜式氧合(ECMO)。它适用于急性可逆性病变,如肺水肿、毛细血管漏出综合症、肺感染、呼吸道烧伤、肺栓塞、Goodpastur 综合症、新生儿呼吸衰竭等疾患以及对机械通气治疗无效的患者。此外,也作为肺移植的呼吸辅助,以及心功能不全和出血性休克的辅助治疗。

使用 ECMO 的禁忌症如下:(1)不能治愈的慢性疾患,如多脏器衰竭、晚期恶性肿瘤;(2)急性呼吸衰竭超过 10d,肺功能衰竭指数大于 12,肺部病变不可逆转的患者;(3)严重出血性疾患;(4)中枢神经疾患合并心肺功能衰竭;(5)严重中毒性休克合并急性呼吸衰竭。

临床进行 ECMO 一般通过四肢及颈部血管进行。可采用股动脉引出血,经人工肺治疗后,返回股静脉的方式;上腔静脉引出血,经人工肺治疗后,返回下腔静脉的方式;及上腔(或下腔)静脉引出血,经人工肺治疗后,返回股动脉(或颈动脉)的方式。

人工肺进行 ECMO 常见的并发症有出血和感染。

近年来,膜式人工肺的临床应用,每年都在增加,据调查,1992 年 1~12 月,日本人工肺应用总例数为 8643

例,膜式人工肺应用为 8132 例(占 94.1%),鼓泡式人工肺仅应用 511 例(占 5.9%)。膜式人工肺的广泛应用明显地提高了急性呼吸衰竭患者抢救治疗的生存率。但对于成人病例,ECMO 生存率的提高是人工肺今后努力的方向。

7. 人工肾^[69~71]

人工肾是一种替代肾脏功能的装置,主要用于治疗肾功能衰竭和尿毒症。它将血液引出体外,利用透析、过滤、吸附、膜分离等原理排出体内过剩的含氮化合物、新陈代谢产物或过量药物等,以调节水和电解质平衡,然后再将净化的血液引回体内。人工肾是临床广泛使用,疗效显著的一种人工器官。

进行性的肾脏疾患可使肾单位受损,并逐步丧失功能。一旦肾脏功能不足以维持人体新陈代谢的平衡,即出现肾功能衰竭,重者转为尿毒症,危及生命。这种终末期肾患者的年发病率在世界范围约为 50~150 人/百万人口,欧洲略低于亚洲及非洲。根据部分省市的调查,中国终末期发病率约为 100 人/百万人口,其中大多数为青、中年。

为了救治这些濒于死亡的患者,早在 19 世纪中叶,就有人提出用透析的方法从肾衰竭患者的血液中清除可扩散物质,进而解除患者中毒症状的可能,但因找不到合适的半透膜而未获成功。1913 年 Abel 等用硝酸纤维素膜制成管状透析装置进行了动物透析实验。1943 年 Kolff 等首次用硝酸纤维素制成的转鼓型人工肾用于临床,获得成功,开创了以人工肾治疗肾功能衰竭患者的历史。

自从首次开展透析治疗至今已有 50 多年历史,但从技术上看,人工肾取得长足进步还是近几十年的事。1960 年,Quinton 和 Scribner 用聚四氟乙烯-硅橡胶制成第一个动静脉血液短路(A-V 外瘻)导管用于临床,1966 年 M. J. Brescia 提出皮内 A-V 内瘻,从而结束了做透析治疗需切开动、静脉插管的历史。这项卓越的改革才使慢性肾功能衰竭患者能应用血液透析来维持生命。几乎在同期,1960 年 Kill 研制了可重复利用的平板型人工肾,1966 年 Steward 研制空心纤维人工肾临床应用获得成功;1966 年继 J. Cole 之后, J. Eschbach 完善了人工肾监护系统,为透析治疗患者的长期存活提供了主要的物质保证。

随着人工肾技术的提高、设备的改进,终末期肾患者的五年生存率已达 70~80%,最长的存活期已超过 20 年。这些患者约有一半还能恢复部分劳动力。全世界依赖人工肾存活和恢复工作的人已接近 500000 人。中国约有 500 个单位拥有 1400 台人工肾,使近 12000 名尿毒症患者得到人工肾治疗。由于上述成就,特别由于人工肾可以直接从血液中清除对人体有害的物质,净化血液,从而使

人工肾的治疗范围不断扩大。肝昏迷、巴比妥等过量药物中毒、系统性红斑狼疮、血友病等一些过去认为无法治愈的疾患可以得到治疗,甚至像恶性黑色素瘤这样的癌症也能应用免疫吸附剂得到有效的治疗。人工肾的显著疗效受到各方面的重视,已逐渐发展成血液净化疗法,它是人工器官研究最活跃的领域之一。

7.1. 原理与结构

临床应用的人工肾治疗方法主要是血液透析与血液滤过。血液透析,又称透析型人工肾,它是各种人工肾治疗中使用最多的一种治疗方式。据日本透析学会公布的资料,1992 年全日本有十多万名患者接受肾脏替代治疗,其中有 98000 人接受人工肾透析治疗,占全部治疗人数的 92% 以上。欧美各国的统计资料大抵相仿,在接受肾脏替代治疗的患者中约有 80~90% 左右是采用血液透析的治疗方案。

血液滤过,又称滤过型人工肾,它是模拟肾小球滤过的一种血液净化方法。由于它对小分子溶质和中分子溶质的清除率几乎相同,临床应用取得很好的疗效。失衡综合征、症状性低血压、高血压症、末梢神经炎等疾病可得到控制或不发生。80 年代后期又采用序贯滤过透析(即一次治疗中,依次进行滤过及透析)及联合透析、滤过(即一次治疗中透析、滤过同时进行)。

80 年代还开发了血液灌流的治疗方法,又称吸附型人工肾,它通过血液引出体外直接和吸附剂接触,以吸附血液中过剩溶质而达到净化的目的。它能吸附分子量较高的溶质;如使用免疫吸附剂,还能吸附血液中免疫复合物。由于血液灌流过程中,血液与吸附剂直接接触,清除率较高,尤其适用于治疗过量药物中毒等病症。作为人工肾使用的问题是:一般吸附剂(如活性炭)不吸附尿素,亦不能清除水分。90 年代采用血液灌流与血液透析合并使用的方法,以提高疗效。加拿大 Chang 等人制成灌流、透析组合式人工肾,临床使用可缩短治疗时间,提高对中分子代谢物的清除率,延长透析间隔。血液灌流器还可以与血液滤过器串联使用,使净化的血浆滤过液重新输回患者体内。

人工肾的基本结构包括血液净化器、液体供给系统、自动监视装置和血液回路四个部分。

7.1.1. 血液净化器

血液净化器是人工肾的核心。依据不同的工作原理可分为透析型、滤过型和吸附型三种类型。

(1) 透析型血液净化器(简称透析器) 它是利用透析膜两边液体浓度平衡原理制成。当膜两侧溶质浓度不同时,跨膜产生一定的渗透压差,溶质由浓度高一侧经膜向浓度低一侧扩散输运;水分(或溶剂)则从低浓度一侧向高浓度一侧渗透,最后达到动态平衡。透析器利用一

层高分子半透膜隔开患者的血液与特制的透析液,通过扩散作用除去患者血液中的某些代谢废物和毒物,并保持患者体内水和电解质的平衡。

透析器的种类甚多,在临床使用过的主要有三类:平板型、盘管型、空心纤维型,基本上使用的是空心纤维透析器,三类透析器的优缺点列于表 8。

表 8 三类透析器的比较

性 能	平板型	盘管型	空心纤维型
清除率			
小分子物质	满意	满意	满意
中分子物质	视膜而定	视膜而定	视膜而定
超滤量	小	小	大(需较大负压)
预充血量, ml	100~300	100~300	50~120
血流阻力	最低	高	低
血流厚度	不定	不定	100~200 μ m
残血量	较多	较多	少

a. 平板型透析器 临床采用的是多层平板型人工肾。它由外壳、支承片和透析膜三部分组成。外壳采用 ABS 树脂或苯乙烯-丙烯腈共聚物注射成型制品。支承片大多数采用聚乙烯注射成型制品。双层透析膜由上下二片支承片支承压紧。血液在膜中间流动,透析液流经膜与支承片之间空间。此类透析器透析面积 1.0~1.8 m^2 ,尿素的清除率可达 100~150ml/min。

b. 盘管型透析器 临床应用最多的是封闭式的盘管型透析器,它也由外壳、内衬网片及透析膜三部分构成。透析膜做成扁管,宽 10~15cm,长 5~10m,用尼龙或聚乙烯塑料网片做夹具,将透析袋夹于网片之间,卷成桶状,外面用 ABS 树脂或聚丙烯的外壳包封。血液在透析膜之间流动,透析液在膜外流动进行透析,透析面积在 0.8~1.2 m^2 左右。尿素清除率为 110~150ml/min。最早使用的双盘管型,因预充血量,流体阻力大已被淘汰。80 年代后期发展了小容量盘管型透析器,应用正压透析。

c. 空心纤维型透析器 这是临床使用最多,效果最好的一种透析器。它由苯乙烯-丙烯腈共聚物注射成型的外壳与空心纤维透析膜构成。外壳与透析膜之间采用离心浇铸法,用聚氨酯进行密封。此类透析器一般长约 20~25cm,直径 3~5cm。内装有壁厚 6~13 μ m,直径 200~230 μ m 的空心纤维透析管 8000~12000 根。血液流经空心纤维管内,透析膜外有透析液流动。空心纤维透析器透析面积 1.0~1.5 m^2 ,预充血量 100ml 左右,尿素清除率可达 160ml/min,肌酐清除率 130ml/min,负压 40kPa (300mmHg),每小时可脱水 600ml 左右。其基本结构见图 7。

(2) 滤过型血液净化器(简称滤过器) 它利用微孔

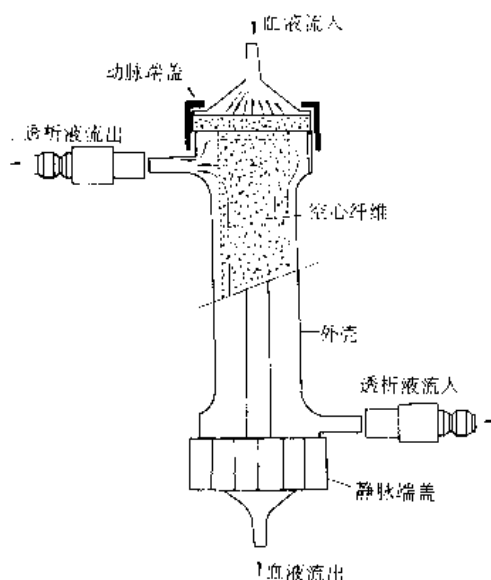


图 7 空心纤维型人工肾基本结构

膜压力梯度作用下产生溶液的流体力学渗透的原理制成。流体中的颗粒或溶质分子与膜孔的相对大小是分离的关键。当流体中的颗粒或溶质分子比膜的孔径小时，在压力差作用下将随体积流透过膜，反之则被挡住。过滤器以除水性能优异，对代谢废物中的中等分子量物质去除性能高为主要特点，这是透析器所不能达到的。

(3) 吸附型血液净化器（简称灌流器）它是利用分离色谱的原理制成。当血液流经不同孔径和不同孔径分布的固体吸附剂（活性炭颗粒）表面，由于物理作用（范德华力）和化学作用（化学键合力）而使代谢废物和毒物被吸附剂吸附，达到清除目的。这种直接血液灌流的方法对于过量药物中毒的治疗效果好，但仍不能纠正水和电解质失调。

7.1.2. 液体供给系统

由于不同类型血液净化器的供液种类不同，因而采用不同的液体供给系统。透析型人工肾的液体供给系统由透析液循环装置和透析液供应装置两部分组成。透析液的循环一般由循环泵推动，并由比例泵自动将浓缩透析液按比例稀释供给透析器使用。应保证在整个透析过程稳恒（一般为 $400 \sim 500 \text{ ml/min}$ ）供给维持恒温的透析液，并提供透析液回路的负压。在大型透析中心，上述工作由集中的供液装置完成。滤过型人工肾的液体供给系统根据血液滤过时超滤液量多少，用相应的等渗电解质液进行补偿，以达到体液的生理平衡。它由滤液计量装置与等渗液反馈供给装置两部分组成。

7.1.3. 自动监视装置

为保证血液净化器中血液和供液系统的正常循环，

人工肾都具备自动监护装置，对温度、负压、供液流量进行自动控制与调节，对动脉静脉压、浓度、漏血等自动监视。人工肾在治疗过程中一旦出现异常情况，立即自动报警，并能切断电路，从而增加了人工肾的安全性。大型透析中心还设有中央监视台，统一监视各台人工肾的运行。

7.1.4. 血液回路

它是连接人体与人工肾的纽带。为保证体外血液循环的通畅及提供足够的血液流率（一般为 200 ml/min ），管路的内径为 $4 \sim 6 \text{ mm}$ ，并设有输液、排气、过滤、注射肝素等用的分管。为保证在体外循环过程中，血液流率稳恒，管路中设有供转子式血泵驱动用的厚壁管段。此外，要求管路具有一定的血液相容性，避免溶血以及血小板、血球细胞在管壁及滤网粘附。一般血液回路采用平均聚合度约为 2500 左右的高分子量的医用级聚氯乙烯制成。

7.2. 透析器用的膜材料

如果说透析器是透析型人工肾的关键，那么透析膜可以说是关键的关键，患者治疗效果的好坏很大程度上取决于透析膜。对于人工肾用的透析膜有以下几点基本要求。

- (1) 容易透过需要清除的分子量较低的和中等分子量的溶质，不允许透过蛋白质；
- (2) 具有适宜的超滤渗透性；
- (3) 有足够的湿态强度；
- (4) 具有好的血液相容性，无血液凝固及溶血现象发生；
- (5) 对人体安全无害；
- (6) 灭菌处理后，膜性能不改变。

世界范围已开发了许多符合上述要求的透析膜品种制成各种透析器。据不完全统计，已有 300 多种透析器生产。应用的主要膜材料分述如下。

7.2.1. 纤维素衍生物

纤维素衍生物原料易得，价格低廉，湿态力学强度和尿素等溶质的透过率能满足人工肾临床的初步要求，特别是由于纺丝技术的提高，膜厚已由原先的 $16 \mu\text{m}$ 降至 $6 \mu\text{m}$ ，而湿强度仍能满足临床要求，因此其用量仍居人工肾用膜的首位。不足之处是这类膜的超滤能力和对中等分子量代谢产物的透过性能较差，血液相容性也不能令人满意，尚需进行改进。

(1) 铜铵纤维素 铜铵纤维素制成的透析膜又称铜芬膜、铜仿膜。它的用量虽因国家不同而有差别，但其总用量仍居各种透析膜之首。据 1992 年不完全统计，日本铜铵纤维素透析膜用量占所有透析膜用量的 73%，美国占 37%，西欧占 55%。

用铜铵盐法制备的铜铵纤维素膜，由于具有较高的

聚合度,可以制成湿态强度高的超薄膜;同时,膜的微观结构具有很高的膨润性,而且其表面结构规整,因此这种超薄膜能以恰当的比例透过血液中代谢废物、离子和水而符合人工肾的要求。早期开发的铜铵纤维素膜较厚(膜厚 $15 \sim 20 \mu\text{m}$),后来临床使用的膜厚一般为 $10 \sim 13 \mu\text{m}$,膜孔平均 3nm (30\AA) 左右,超滤脱水量为 $2.6 \times 10^{-2} \text{ml}/(\text{Pa} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2)$ [$3.5 \text{ml}/(\text{mmHg} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2)$] 左右。近年在制膜过程中进一步进行定向拉伸以降低膜厚,临床应用的铜铵纤维素膜厚已降到 $6 \sim 9 \mu\text{m}$ 。当膜厚由 $11 \mu\text{m}$ 降低到 $8 \mu\text{m}$ 时,其膜孔加大,超滤量可提高到 $3.1 \times 10^{-2} \text{ml}/(\text{Pa} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2)$ [$4.1 \text{ml}/(\text{mmHg} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2)$],中分子量代谢物的清除率亦得到提高。

铜铵纤维素膜临床使用的问题主要有二,一是它对中等分子量尿毒素的透过性能较差,可望通过减小膜厚解决之。二是此种膜可通过旁路系统激活补体 C_3 及 C_5 ,进而造成白细胞暂时性下降、血中氧分压下降以及首次使用过敏综合症等临床病症。此外,还发现由于补体激活,一方面作用于中性多形核白细胞,同时也激活单核细胞,使其释放白细胞介素-1。白细胞介素-1 刺激免疫细胞释放 β_2 微球蛋白,这也是患者长期使用铜铵纤维素透析器产生体内 β_2 微球蛋白显著升高的原因之一,因此,铜铵纤维素空心纤维的血液相容性有待提高。有报道,若采用聚氨酯涂覆及以聚丙烯脂处理铜铵纤维素膜表面,则可改善其血液相容性。

(2) 醋酸纤维素 它是纤维素的醋酸酯。若改变醋酸纤维素的酯化度,控制成膜条件及进行后处理,则可以制备具有不同孔径及厚度的醋酸纤维素空心纤维膜。世界上第一种空心纤维透析器就是 1965 年美国的 Cordis-Dow 公司用醋酸纤维素制备的。据 1992 年资料,在各种总透析器用量中,其用量在西欧占 30%,日本占 22%。

醋酸纤维素透析膜由于采用熔纺工艺,所以尺寸稳定,膜面光滑,同时还具有可以用加热方法灭菌消毒的优点。临床使用醋酸纤维素透析器的问题大体上与铜铵纤维素透析器相仿。生物相容性的提高,仍然是今后研究的主要方向。

(3) 硝酸纤维素 硝酸纤维素是纤维素通过其分子中的羟基与硝酸进行酯化反应而生成的。改变其硝化度,可以制备具有不同特性的硝酸纤维素。在人工肾透析膜的应用历史上,它具有不可磨灭的功勋。1943 年,Kolff 首先用于临床的透析器就是采用含氮 11% 的硝酸纤维素制成的赛路玢膜。1965 年以前,人工肾临床使用的都是膜孔 $2 \sim 5 \text{nm}$ ($20 \sim 50 \text{\AA}$) 的赛路玢膜。由于它的血液相容性较差,且对尿素、肌酐的透析也不充分,已为铜铵纤维素膜及醋酸纤维素膜所替代。

7.2.2. 共聚及均聚物

纤维素透析膜由于有激活补体并导致一系列生理反

应及临床病症的问题,人们期望制备具有更好的血液相容性的透析膜。此外,人工肾用的透析膜材料还必须同时满足对尿素等溶质的渗透性和湿态强度这两个方面的要求。综合考虑上述因素,就膜材料的结构而言,溶质的渗透性主要由亲水基团,亲水非晶区造成的空穴提供,而膜的湿态强度与疏水基团及疏水结晶区的存在密切相关。从血液相容性的提高来说亦希望透析膜具有两相分离的结构。因此,近年来注意采用共聚(包括嵌段、接枝)及均聚方法制备、开发新的人工肾用的透析膜材料。共聚物包括以下几种。

(1) 丙烯腈-丙烯磺酸盐共聚物 这类共聚物是由丙烯腈与丙烯磺酸钠共聚而成。其分子内部,既有亲水性链段(聚丙烯磺酸钠),又有疏水性链段(聚丙烯腈),前者提供了尿素的溶质通透性,后者提供了湿态强度。同时,由于局部分子链上带有负电荷,能防止血小板的粘附与变形,从而改善了膜的血液相容性。调节亲疏水单体比例以及制膜条件,可以制备具有不同孔径的透析膜。这种膜的特点是对中等分子量的溶质透过性高、膜表面不激活补体、血液相容性好,用于临床的大多数是平膜制成的积层式平板型透析器。最著名的是法国 Rhône-Poulenc 公司用丙烯腈与甲基丙烯磺酸钠共聚物制成的平板型 RP-6 透析器,由于其对中等分子量溶质的清除率高并具有良好的血液相容性,因而受到临床医生的欢迎。

美国 Monsanto 公司曾将丙烯腈共聚物膜制成空心纤维,但临床使用中由于脱水量太大而后停止推广。日本旭化成株式会社制成的内径为 $200 \mu\text{m}$,壁厚为 $50 \mu\text{m}$ 的空心纤维透析器,对 50000 分子量溶质的截留率达 95%。

(2) 乙烯-乙醇共聚物 乙烯-乙醇共聚物(EVAL)是由乙烯和醋酸乙烯共聚,尔后通过水解而制得。由于聚乙烯链段和聚乙烯醇链段的亲、疏水性不同(前者疏水,后者亲水),结晶形态亦不同,因此调节分子中聚乙烯和聚乙烯醇的比例以及控制醋酸乙烯酯的水解度,能制备出具有不同渗透性能的膜材。特别要指出的是这种材料具有良好的血液相容性。日本可乐丽公司用乙烯基含量 33% 的 EVAL 共聚物溶解在二甲基亚砷中,在 3°C 下进行湿法纺丝制造出内径 $275 \mu\text{m}$ 膜厚 $32 \mu\text{m}$ 膜孔较大的空心纤维,这种材料做成的空心纤维透析器 KF-101 在临床应用效果良好,它对中等分子量溶质的渗透性是铜铵纤维素膜的 1.5~2 倍,脱水效果亦不错,尤其可贵的是用之进行血液透析时,患者可以不用或少用肝素,从而避免了患者进行血液透析治疗中由于长期使用肝素而致的骨质疏松、凝血性能低下等疾病。

此外,聚醚-碳酸酯共聚物(copolyoxyalkylene carbonate)是 90 年代开发的新品种,它是由聚醚(聚乙醇)、双酚 A 和光气制备的嵌段共聚物。亲水性的聚醚链段和疏水性的碳酸酯链段相互嵌段的结构提供了足够高

的湿态强度和优异的渗透性能。American Membrane 公司开发制备的聚碳酸酯共聚膜最著名,比铜铵纤维素膜的溶质渗透性高 2~3 倍,而脱水性能却保持在人工肾允许的范围。所以聚碳酸酯共聚物是一种很有开发价值的新材料。但尚未进入实用阶段。

新的均聚物开发也是人工肾透析膜发展趋势之一。1970 年丹沢宏在研究反渗透膜时发现,在适当的溶剂中,将全同立构的 PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)和无规或间同立构的 PMMA 混合,形成一种共混物。这种溶液加热可以形成溶胶,冷却时形成凝胶。改变二类聚合物的浓度比例,溶胶-凝胶转换温度及水处理温度等条件,可以制备具有不同渗透特性的渗透膜。在此基础上,东丽株式会社从 1973 年开始开发空心纤维透析器。他们将一种 PMMA 溶于二甲基亚砷(DMSO)中,尔后加热到 110℃,在溶胶状态下进行纺丝,冷却后,溶胶恢复为凝胶状态,再浸渍在水中。由于 DMSO 与水可以无限比例混溶,凝胶中溶剂 DMSO 逐渐被水所置换而形成孔穴,得到透析性能良好的 PMMA 空心纤维,但是一般这类透析膜的渗水性能太高,不适用于血液透析。后来又发展和纤维素共混的 PMMA 透析器。太田和夫成功地将它们用于临床。它是世界上第一个用于临床的合成高分子材料的空心纤维透析器。

90 年代还在研究开发一些其他膜材料,例如用天然高分子材料骨胶原制作的空心纤维膜也具有优异的性能。日本皮革株式会社提出的制法是:将 2%骨胶原溶液调节至 pH 为 3,通过一只喷嘴进入到 35%的氯化钠溶液中,用紫外线辐射 1min,后用 0.1%碳酸钠溶液(含 5%氯化钠)处理,再以水洗,在 40℃下干燥制成外径 372μm,膜厚 24μm 的空心纤维,对肌酐的传质系数为 4.9×10^{-4} cm/s。又如,海洋中壳类生物的外壳内含有大量的甲壳素,它的分子结构和碳水化合物相似。用氢氧化钠对甲壳素进行脱乙酰化处理,后将生成的壳聚糖溶于酸,这种酸性水溶液可以制成透析膜。实验测定结果发现这种膜的湿态强度、透水性以及透过中分子量溶质的能力均优于铜铵纤维素膜。因此这类来源于生物体的材料引起了人们极大的关注。

7.3. 临床应用

人工肾的治疗安全可靠,疗效显著,已广泛地用于临床,它的显著疗效主要表现在:

(1) 可有效地排除人体代谢废物,缓解由代谢废物累积而造成的病理变化,就尿素的清除而言,一次有效地透析 4~6h,可使血浆中尿素值降低 50~70%,连续透析可使其稳定于较低水平。

(2) 能有效地调节电解质平衡。有些因水代谢失调及由其导致的电解质失调均可用人工肾得到调节。

(3) 可有效地排除体内滞留的水分,使患者的血压

增高,肺水肿,心力衰竭等症状得到明显改善。

人工肾治疗的适应症有:急慢性肾功能衰竭、某些药物(如巴比妥、安眠酮、眠尔通、海洛因、非那西汀、环磷酰胺)中毒、急性肝功能衰竭、某些自体免疫性疾病(如牛皮癣)、严重的精神分裂症以及非终末期心力衰竭和急性肺水肿的急救等。

人工肾治疗是一种急救措施,没有绝对的禁忌症。但是为了保证人工肾治疗的安全有效,对于休克或低血压、显著的心脏扩大并伴有心肌严重受损、严重心律失常、严重出血症状、严重糖尿病和脑溢血等患者,暂不宜进行人工肾治疗。

急性肾功能衰竭透析时,出现的副作用及并发症不多;慢性肾功能衰竭患者长期透析时,并发症及副作用较多。并发症的表现有:少尿、溶血、发热、心血管系统并发症、感染、贫血、钙代谢异常及内分泌系统功能紊乱等。

由于各学科的互相渗透,互为依托,特别是人工肾的基础研究取得较大进展,推进了新装置、新器具的开发,已出现了一些人工肾的新技术。如:透析再生型人工肾、碳酸氢钠透析液的应用、正压式透析、连续动静脉血液滤过等。今后人们将继续重视人工肾技术的应用和开发,特别是加强人工肾新材料的研究;加强透析液用水的精制,营养液补充透析,正压式透析,吸附透析法和血浆分离法等新技术的开发;联合滤过、透析技术和血浆分离-吸附技术的应用;患者人工肾系统的进一步完善;由电子计算机进行数据采集和自动控制的大型人工肾中心的建立;新的植入式人工肾的设计和使用等等。

8. 人工肝^[3,72~75]

人工肝是指用于肝功能衰竭患者,替代肝脏部分功能的一种人工装置。但肝脏的功能极其复杂,很难用人工肝来替代其整个的功能,因此,从这个意义上讲,所谓的人工肝实际上只是一种人工肝辅助装置。由于人体肝脏有很强的再生能力,因此若利用人工肝辅助装置支持患者渡过肝功能衰竭危险期,延长其生命,等待肝细胞再生或进行肝脏移植,则患者生命可能获救,有重要的临床意义。

人工肝的研究已有四十多年的历史。50 年代就有人对肝昏迷的患者采用人工肾进行血液透析,以清除患者血中某些毒物;也有人用猪、犬的肝脏匀浆及离体肝作血液灌流,试图以异种的肝组织及肝脏发挥其正常的生物效应,但这些尝试都没有取得预期的效果。直到 1972 年,Wilson 由体外实验证实了阴离子交换树脂和中性大孔树脂可以清除血中与蛋白结合的毒物。同年,T.Chang 首次发表了用活性炭血液灌流使肝性脑病患者神志转为清醒的报告,受到医学界的重视,之后,人工肝的研究日益受到重视。

随着血液净化技术的发展,各种血液净化技术作为

人工肝辅助疗法在急性暴发性肝炎和亚急性暴发性肝炎患者治疗中得到应用,特别是持续血浆交换和持续血液滤过透析的交叉合并使用取得了较好的治疗效果。但是由于净化血液清除血液中的毒物并不只是肝脏的独特功能,同时,这些治疗也不具备肝脏的代谢、合成及分解等功能,因此有其一定的局限性。

经过长期探索,人们逐渐地认识到由于肝脏功能复杂,如欲替代其功能,只有应用肝细胞移植才是正确的选择。因此,各种生物型人工肝的研究受到广泛的重视。特别是在 1980 年 Sun 用 APA 微囊包埋胰岛细胞移植动物实验取得成功,促进了固定化肝细胞杂化型人工肝的研究。1986 年 Wong 和 Chang 研究发现 APA 微囊细胞能提高急性肝功能衰竭鼠的存活率。1988 年、1989 年 Dixit 也发表了相似结果的报告。1991 年 Yasushi 和 Chang 报道了 APA 微囊中多细胞球体形成的体外实验。美国 Dixit 实验发现微囊(APA)肝细胞植入能明显地降低血清胆红素。1989 年前苏联学者 Boehrov 报道固定在 Biosolon 微载体上培养肝细胞的人工肝支持系统,使 FHF 鼠 48h 的死亡率由 100%降至 20%,96h 降至 40%,这说明微载体培养肝细胞血液灌流能提高 FHF 鼠的存活率,有临床应用的前景。

8.1 原理与装置

完善的人工肝应能基本取代肝脏功能,因此,应具有以下功能。

(1) 完成分解代谢,清除引起肝功能衰竭的各种有害成分;

(2) 维持人体的水、电解质以及各种激素的平衡;

(3) 参与蛋白质、糖、脂肪的正常代谢;

(4) 提供肝昏迷患者脑正常功能所需的一些物质并能解除肝细胞再生障碍的某些组织因子与阻碍因素。

90 年代的人工肝装置仍只能完成部分要求,此等人工肝辅助装置主要分为非生物型和生物型人工肝两大类。

8.1.1 非生物型人工肝辅助装置

临床应用的主要有:

(1) 血液灌流吸附解毒装置 利用活性炭或大孔吸附树脂等吸附剂,将肝功能衰竭患者血液中的毒物经血液灌流清除。参见 7.1. 中的血液灌流部分。

(2) 血液透析和血液滤过 所用的方法和人工肾相同,但它是清除血液中肝衰竭时产生和累积的毒物。据文献介绍此类物质属中分子物质范畴,因此要求透析器对中分子物质清除率要高。为了提高疗效,宜选用序贯透析滤过和滤过透析方式进行。参见 7.1. 中血液透析、血液滤过部分。

(3) 血浆置换 这是临床应用的新方法,它将血液

移出体外,将血浆与血细胞分开,弃去血浆,重新补充新鲜血浆,和血细胞合并输回体内,达到净化血液的目的。特别是膜式血浆分离器的研制成功,推进了这项技术的发展。由于它将血浆分离后弃去,因此即使是高分子量的毒物、与蛋白结合的毒物以及存在于血浆中的各种免疫复合物等均能清除。此种方法能够改善肝功能不全时高胆红素,低白蛋白及低有机物所产生的肝功能不全的症状。但由于血浆置换时不仅去除了有害物质,也同样去除了必要的有用物质,而且它也不具有肝脏的代谢、合成及分解等特殊功能,所以这种疗法也有一定的限度。此外,临床还发现单独进行血浆置换作为肝辅助时,易出现高钠血症和代谢性碱中毒,还有并发肾衰竭的可能。因此,主张血浆置换与血液滤过透析同时进行。

8.1.2 生物型人工肝辅助装置

生物型人工肝尚处在实验研究阶段。采用过的方法与装置主要有以下几种:

(1) 离体生物肝灌流 早期多采用猪及牛的肝离体进行灌流以救治暴发性肝功能衰竭,但疗效甚微。近期多主张采用狒狒肝灌流治疗,用之能够维持较长时间有效肝功能,同时由于狒狒接近人类,可避免较严重的免疫反应。临床应用时,将健康狒狒体内肝素化后剖取肝脏,用林格氏液灌洗肝脏至静脉流出液无色,后将狒狒肝门静脉与患者挠动脉相连,肝静脉与患者静脉相连,在血液流率 300~400ml/min 下进行灌流,以离体肝胆总管有胆汁滴出为准,可持续 7~8h,对暴发性肝炎所致肝衰竭有相当疗效。但由于狒狒肝来源困难,仅见国外少数单位用于临床。

(2) 肝脏切片、肝细胞灌流 为了替代肝脏的功能,应用了肝脏的切片、细片、冻干粉末等。但它们维持肝脏功能时间很短而且数量有限,很难及时满足治疗的需要。应用肝细胞的分离及培养技术培养的肝细胞也能保持其功能,但培养液中悬浮状态的肝细胞保持机能的时间较短,只有几个小时,而且肝细胞量也不充分。经肝功能衰竭的患者灌流试用证明,用此方法能够短时地改变患者肝脏的功能。

8.1.3 杂化型人工肝

肝细胞在悬浮状态下只能暂时保持数小时的肝功能,不能长时间生存。但肝细胞若与基质接触,在细胞与细胞连接的状态下经过长时间后,仍能发挥其功能。实验发现,在 I 型胶原上培养的肝细胞 5 周后仍保持有肝功能,据此,人们进行了杂化型人工肝的研究,主要是对高功能肝细胞的培养条件如:细胞外基质,细胞稳定和细胞与细胞之间的连接,培养液与添加的激素等方面的研究^[80~89]。

已开发出了多种杂化型人工肝,但大部分仍停留在

实验阶段,虽有临床应用者,但为数不多。

(1)游离肝细胞 该种人工肝系将分离出的肝细胞在灌流液中保存,于游离状态下发挥肝细胞功能。1977年 Olumide 开始应用此方法。Matsumura 等将兔的游离肝细胞在 -200°C 下保存,应用前解冻,在盘管型透析器的透析侧灌流,为胆道癌患者应用两次,成功地恢复了肝脏的功能。Shumakov 等将游离的肝细胞在 -196°C 下保存,使用前在 37°C 水浴中解冻,作为生物反应器,对37例肝功能衰竭的患者进行49次血液灌流,27例(73%)的抢救成功。但是游离的肝细胞与原来的肝细胞所具有的接触依存性相反,呈游离状态,长时间保存其活性有困难。分离后3~5周作为其功能保存时间的界限,即使在此期限内肝细胞代谢量仍不充分。亦有报道,应用不同活性的肝细胞来提高肝功能衰竭的治疗效果。

(2)多层平板型 实验发现,在适当基质中固定培养的肝细胞活性高。例如,利用狗、猪及人的肝细胞的原代培养结果发现:在胶原包裹的硼硅酸玻璃板上培养狗的肝细胞,2周内可一直维持高活性。形态学证明,它能存活一月以上。

多层平板型人工肝的培养材料最好是硼硅酸玻璃。[肝细胞重量 $70\sim 80\text{g}$ (数目约 6×10^9),200片玻璃薄片与肝细胞培养面相对形成多层平板]。经肝切除犬的实验证明,生存时间明显延长[对照组为 $(27.8\pm 4)\text{h}$,治疗组为 $(55.0\pm 10.3)\text{h}$]。特别是人工肝组的动物血清氨值、白蛋白值及凝血因子均维持在良好的水平,说明多层平板型人工肝的有效性。

(3)胶原夹层型 该种类型人工肝系将单层培养肝细胞夹在两层胶原凝胶间作夹层状培养。夹层内肝细胞具有各种各样的肝细胞功能特性。本装置在肝细胞外的基质主要成分I型胶原凝胶上单层培养Lewis大白鼠的肝细胞,经24h孵化后,在培养的肝细胞上再加一层胶原凝胶形成夹层状培养。Dunn报道,在形态学上及分泌白蛋白功能方面,培养至少42天的细胞在胶原凝胶内有良好的功能。

(4)微珠附着型 该类型人工肝系在球型的微载体上培养尽可能多的肝细胞。报道的微载体有胶原包裹的糊精、多孔质树脂等。其中,Demetriou等在I型胶原包裹的糊精(Cytodex 3)上培养肝细胞,然后,移植到大白鼠的腹腔,对切除90%肝脏的大白鼠有延长生命的效果,对Gunn鼠有降低黄疸的效果,与环孢霉素合用,对遗传白蛋白缺陷的大白鼠有长期提高白蛋白的效果。1992年,美国人工脏器学会报道,将附着有肝细胞的Cytodex 3封入血浆分离器空心纤维的血浆侧,用于临床。一名33岁酒精性肝硬化,门脉高压,上消化道大出血伴有三度昏迷的患者应用此装置后,意识改善,血液中氨浓度降低,凝血因子上升。

(5)微囊固定型 本方法系将数百个单个的肝细胞

包裹在海藻酸钠复合微球囊内,以长期维持细胞的功能。移植时微囊膜可隔离免疫系统对肝细胞的损伤,而培养肝细胞的营养物、氧以及代谢物、分泌物可经微囊膜分别向囊内、囊外传递。

1986年Wong和Chang将直径为 $300\mu\text{m}$ 的APA微囊肝细胞植入由氨基半乳糖诱发的FHF大鼠腹腔,大鼠存活率明显提高。以后又有不少学者得出了相同的结论。

(6)空心纤维型 自从1972年Knazek等报道空心纤维内培养细胞以来,1975年Wolf等,1978年Hager等进行了肝细胞的应用,即在数千根空心纤维的外侧空间播种肝细胞,空心纤维内灌流营养液,通过多孔隙的空心纤维补充营养及氧以培养维持肝细胞。早期发现成熟肝细胞的培养困难,此后进行了分裂增殖能力强又具有一定肝功能的大白鼠肝癌细胞及新生小鼠肝癌细胞的研究。研究获得了一定的进展。Sussinan等将人肝肉芽肿细胞系空心纤维型人工肝应用于一位68岁的急性肝功能衰竭的患者,肝功能明显改善,意识恢复,完全清醒。

8.2 临床应用的问题

人工肝的研究,多数仍停留在基础研究上。虽然临床有个别的应用,但尚有许多问题需要解决。例如为了使人工肝应用于成人,必须有100g以上的具有各种功能的功能肝细胞。而且人工肝须能较长时间维持良好的功能。此外,对胆汁排泄还需要设计别的装置。

由于目前还不可能使用正常人的肝细胞,而需要利用异种肝细胞,因此最大的问题是免疫学问题。虽然微囊固定型肝细胞与灌流液隔离可能达到免疫隔离的作用,但是大量制作困难较多。微囊中肝细胞活性的维持,微囊内外物质的传递是今后研究的重要方向。

9. 人工胰^[90~101]

人工胰是模拟人体胰脏调节血糖的功能,使糖尿病患者血糖经常保持在接近生理水平的装置。

自1922年F. G. Banting, C. H. Best等发现胰岛素之后,开始将其用于治疗糖尿病。但常规的胰岛素疗法不能将血糖维持在接近生理的水平,一些并发症也未见改善。1957年,Boonafe等研制自动分析器以便随时监测患者血糖浓度。1969年,美国Minnesota大学制成不锈钢原型植入式胰岛素注射泵,并于1970年植入狗体获得成功,开创了植入式人工胰注射泵的历史。1972年Ciemenese及Pfeiffer制成第一个包括感应器、控制器和注射泵反馈操作的人工胰,但装置体积大,使用不甚方便。1975年,Chick开始研制半生物人工胰。1976年,Siemens研制出便携式人工胰,并且移植犬获得成功,从而推动了便携式人工胰的开发,使人工胰向临床应用迈出了重要一步。1979年,日本七里制成便携式人工胰以

后,临床应用获得成功。70年代,美国、奥地利的各种胰岛素注射泵临床试用,证实它们可以控制患者血糖达到或接近正常水平。1980年,Shade, Buchwald等许多科学家先后将电子泵和胰岛素注入装置植入人体获得成功,人工胰的临床应用达到了一个新的起点。1980年,A. M. Sun以海藻酸钠-聚赖氨酸-海藻酸钠多层微囊固定胰岛细胞植入糖尿病大鼠腹膜内,发现这种微囊胰岛细胞能正常生长,并能有效地分泌胰岛素使糖尿病大鼠的血糖维持正常,开创了杂化型人工胰研究的历史。1987年,A. M. Sun报道,大鼠同种微囊细胞最长存活780d。Depug等人以琼脂糖做包膜材料对胰岛细胞进行固定也获得成功。之后,对杂化型人工胰的扩增、储运、移植进行了深入的研究,1992年微囊固定异种胰岛细胞移植猩猩体内获得成功,使患糖尿病的猩猩病症改善。杂化微囊胰岛细胞移植正在开展更深入的研究,以便进行临床应用。

9.1. 原理与结构

90年代研究、开发与临床应用的人工胰可分为机械型人工胰与杂化型人工胰两大类。机械型人工胰已应用于临床,杂化型人工胰尚处在实验研究阶段。

9.1.1. 机械型

机械型人工胰有闭路人工胰和开路人工胰二种。

(1) 闭路人工胰 它由葡萄糖传感器、微型计算机、胰岛素输入泵三部分组成,三者形成一个完整的闭环反馈系统,因此称为闭路人工胰,它能较好地模拟人体胰腺胰岛功能。

葡萄糖传感器应对血中葡萄糖浓度反应精确、迅速、特异性强、长期稳定并可实时测量,在广泛的测定范围内,反应参数与葡萄糖浓度呈直线关系;而且操作要简单,尽可能采用无创性测量方法;同时,装置本身小型化,价格应合理。主要的品种有:

- a. 酶电极葡萄糖传感器 其优点为单纯测定葡萄糖,但温度不稳定时不易测准,寿命短。
- b. 燃料电池型葡萄糖传感器 其反应曲线呈直线,在高血糖范围内可测定葡萄糖,寿命长,但特异性差。
- c. 光学葡萄糖传感器 此种传感器为无创性血糖测定装置。

微计算机应根据程序对传感器测定的血糖数据进行时间校正并对血糖实时控制;控制的模式与程序应适合每个人的情况。

输入泵有螺旋管型,旋转泵型及压力型三种。

临床使用的为体外应用的人工胰,体积较大,对卧床的重症患者适用,例如,抢救糖尿病昏迷、酮症酸中毒及糖尿病患者手术或分娩等需短期自动控制血糖时应用,可持续使用7~10d。

体内植入式人工胰的传感器、能源、管路等全部装置均需植入体内,还处于开发研究及动物实验阶段。

(2) 开路人工胰 开路人工胰没有传感器及微型计算机,只有输入泵和已设定好流率控制程序的控制器。胰岛素的剂量与注入速度需根据血、尿化验的葡萄糖量人工调节,亦可预先编制一定程序实施程序控制。由于该种人工胰没有完整的反馈系统,故称之为开路人工胰。一般通过皮下全日连续将胰岛素注入人体。临床应用的为体外便携式,它具有强化胰岛素疗法不能达到的代谢控制,可维持血糖近乎正常水平;也可预置程序控制输注剂量。已有多种商品。

体内植入型人工胰有二种。一种是不能程序化的植入装置,即能长期植于皮下的定速泵,并设有盛放氟里昂的压力箱,依靠体温维持一定压力,驱使胰岛素连续输入。但体积较大,儿童不适用。第二种为可程序化的植入装置,已有数种装置经临床评价。

9.1.2. 杂化型

杂化型人工胰是利用由高分子材料,如壳聚糖、海藻酸钙、聚赖氨酸作为半透膜隔离异种动物的胰腺组织或胰岛细胞,对人体的血糖变化及时应答,释放适量的胰岛素,以调节血糖的装置。高分子半透膜将异种胰岛细胞与人体血液或组织液分开,避免了免疫排异反应的发生,同时胰岛细胞分泌的胰岛素等又可通过高分子半透膜传递到血液或组织液中,达到治疗效果。杂化型人工胰治疗糖尿病最为理想,但仍在动物试验阶段,只有极少数临床试验试用的病例。90年代研究过的杂化型人工胰主要有空心纤维型、毛细管型和微囊型。

9.1.3. 与人工胰有关的胰岛素问题

胰岛素的单体活性大,在一定条件下易形成大分子及原纤维。聚合后的大分子不但效价降低,还会堵塞输送胰岛素的硅橡胶导管。若将胰岛素改性,可部分解决上述问题。常用的方法有:

(1) 加酸处理 该方法是加盐酸使胰岛素的pH由7.2降至5.5(胰岛素的等电点)。Irsigler等有143例糖尿病患者用体外携带型人工胰,其贮液器内充以此种胰岛素,可供3周应用。共用117患者年,未发现胰岛素所致的导管阻塞或在贮液器中聚积。但是,如单体胰岛素经硫酸处理,则生物活性大大降低,不宜推广。

(2) 添加表面活性剂 环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物(表面活性剂Genapol)可中和胰岛素,并能避免酸性腐蚀胰岛素泵的金属部件。加表面活性剂还可增加粘稠度,从而增强物理稳定性。但不宜用于蠕动泵,因在该泵中稳定性不理想。

(3) 添加甘油 胰岛素添加浓度为80~85%的甘油可阻止胰岛素的结聚。Irsigler以Irfusaid泵充此种胰岛

素,用于治疗60余例,未见不良反应。

虽然动物源的酸性胰岛素在体外泵中完全稳定,但植入泵最好用经过缓冲的中性人胰岛素(生物技术生产)。

输注改性胰岛素后,内脏及接触胰岛素的组织或有可能发生淀粉样变的危险。对此不同的研究者结果不尽相同。

9.2 临床应用

人工胰中仅机械型人工胰(开路体外和植入型、闭路体外型)用于临床,故又称胰岛素输入泵法。此疗法虽然尚未达到完美,但可使患者细胞外液中葡萄糖浓度趋于稳定,并大大减少低血糖或分解代谢增强的情况,血糖控制也接近正常。

人工胰适用于:(1)在低血糖时易发生严重神经反应,且常无前驱症状(如饥饿、出汗等)的胰岛素依赖型糖尿病患者;(2)糖尿病孕妇;(3)肾脏有异常高的葡萄糖阈值(包括肾病患者及钠潴留状态)的糖尿病患者;(4)肾脏经常处于低葡萄糖阈值(尤其儿童可有低阈值)的糖尿病患者;(5)对胰岛素有抗药性态,如分泌抗胰岛素的激素过多(如肾移植后激素治疗期间)的患者;(6)胰岛素的受体位异常或需要大剂量胰岛素的其他情况。

除了对糖尿病治疗外,胰岛素注射泵在血糖机理和糖尿病病理、生理的研究上也有实用价值。

临床使用的以上人工胰存在的主要问题为发生低血压、酮症和注入部位感染等。而且,对于便携式泵长期皮下输注胰岛素,患者接受性差(最初对症状有改善,但难于维持到数月;1年后退出率>50%,长期效果不肯定)。此外,体外泵感染危险性大,并有心理威胁及美观等问题。而植入泵则感染危险性较小,安全,简单,顺应性及效果均好,但价昂,只用于有限临床及研究。75%的程控泵用者2年存活率远较胰腺移植为高。泵疗中止,将泵移出的原因大多因导管堵塞,其次为感染。研制生物相容性、力学及物理性能良好的导管材料,以减少或防止其堵塞(扭曲、组织包裹等致)为今后的重大课题。至于杂化型人工胰,只有在完成复杂的基础研究和动物实验的基础上,才能在临床应用。

10 人工关节^[102~110]

具有人体关节功能,可通过外科手术置换病、伤、致残的关节,以恢复关节功能的人工装置称为人工关节。例如,四肢关节因先天性畸形、骨性关节炎、类风湿性关节炎等引起严重疼痛和功能障碍,损伤、肿瘤等造成的病变关节,均可用之置换替代。人工肩、肘、腕、髋、膝关节已在临床广泛应用,人工指、趾等关节也已在应用。

人工关节的研究始于本世纪30年代,1938年,S. Peterson首先提出将金属制成的关节杯用于髋关节成形,开创了人工关节的研究。但由于材料以及力学上的问题,

使髋关节置换术不能在临床广泛应用。直至60年代初,英国S. J. Charnly成功地采用低摩擦人工关节组合和骨粘固剂固定技术施行全髋关节置换,获得了满意的近期效果,方促使人工关节置换术在西欧、北美等地得到极大的发展和普及。至1993年底,全世界已有五百余万人次接受了该手术。早期术后出现的如假体柄断裂、骨粘固剂固定欠佳等问题,通过采用锻造钛合金和采用骨粘固剂射枪放置骨水泥技术后,已得到较好的解决。但术后10年以上的人工关节的生物学问题仍不断地被发现,其中最大的问题是植入的人工关节松动。经过Charnly, Gruen, Lewis, Markolt等人研究发现骨溶解现象导致的假体松动与人工关节柄和白质磨损的碎屑、应力遮挡作用以及患者年龄增长等因素有关。为了改进人工关节的固定,已开发出诸如珍珠面、多孔膜等生物化固定的人工关节,并在临床得到推广应用。但在实践中也还有许多问题需要解决,例如,应力遮挡所致骨溶解,已成为主要问题之一。为了设计制备最佳组合的人工关节,采用了羟基磷灰石喷涂和离子注入的方法对金属关节材料进行表面改性,采用直链超高分子量聚乙烯和用碳纤维增强的超高分子量聚乙烯以提高髋臼的耐磨性。此外,陶瓷关节也在研制和临床试用中。

10.1 材料与结构

人工关节所用的材料至少应符合以下条件:

(1)对人体无害,组织相容性好,异物反应小。

(2)抗腐蚀性能好,能在体内各种生物环境(包括各种体液及生物酶等)下长期使用而腐蚀量极少,且不对机体产生有害影响。

(3)力学性能适合骨关节的生理解剖特征,即抗磨损性能好,具有骨骼的弹性模量,抗疲劳强度和机械应力好,与连接部位具有力学与电学性能上的相容性。

10.1.1 材料

人工关节使用的材料主要有金属材料、非金属无机材料及高分子有机材料三类。

(1)金属材料 常用的金属材料有钛合金(Ti6Al4V)、不锈钢、钴铬钼合金(Co-Cr-Mo)及钴镍铬钼合金(MP35N)等。这些合金均有较好的生物相容性。

a. 钛合金 其特点是抗压与抗疲劳强度高、耐腐蚀性好、相对密度小,制造的人工关节重量比其他金属轻40~50%,弹性模量低,有利于减少人工关节松动。缺点为冶炼加工困难,耐磨性能较差。纯钛的耐磨性更差,不宜作为人工关节材料。

b. 不锈钢 常用的医用不锈钢为316型,但其强度与耐腐蚀性较差,而且在人体环境中会严重腐蚀,所产生的离子还会对机体产生不良反应。虽然价格便宜,但它并

非理想人工关节材料。超低碳不锈钢(AISI-316L型)耐磨蚀性能较好。

c. 钴铬钼合金 钴铬钼合金拉伸强度高, 高于钛及不锈钢, 疲劳强度高, 耐腐蚀性比不锈钢大40倍, 耐磨性比钛合金高, 是制造人工关节的优秀材料。但其价格较贵, 弹性模量高, 对少数患者有金属过敏现象, 此外, 制造的人工关节较重。

d. 钴镍铬钼合金(MP35N) 此种合金有良好的力学性能和较高的屈服强度及疲劳强度极限, 但其耐磨性不及钴铬钼合金, 可用于人工关节的柄部。

(2) 非金属材料 常用的材料有三氧化二铝陶瓷、羟基磷灰石等。

a. 三氧化二铝陶瓷 该种陶瓷的生物相容性和耐腐蚀性好, 硬度很高, 抗压强度尚可, 拉伸强度和弯曲强度很低, 弹性模量很高, 耐磨损。缺点是脆性较大。可用于制造人工股骨头球部。三氧化二铝也可用于关节柄部表面喷涂以增加与周围组织的结合强度。

b. 羟基磷灰石 羟基磷灰石具有优异的生物相容性, 主要用于喷涂多孔隙及珍珠面关节的柄部, 以提高生物相容性和诱使骨组织长入。

(3) 高分子有机材料 常用的材料有超高分子量聚乙烯和硅橡胶等。

a. 超高分子量高密度聚乙烯 它有良好的生物相容性和在体内的耐降解性, 有一定的粘弹性, 与金属的摩擦系数很低, 特别适合制作人工全髋关节的髋臼帽。它与钛合金配合磨损深度约为0.13mm/a。

b. 硅橡胶 硅橡胶特别是加成型硅橡胶的生物相容性优良, 弹性及力学强度较好, 多用于制作指(趾)等小关节的人工替代物。

10.1.2. 固定方法

人工关节的固定可分为粘固剂固定和生物学固定两大类。

(1) 粘固剂固定 粘固剂固定是由Charnly在1960年提出来的方法, 选用聚甲基丙烯酸甲酯作为粘固剂的主要成分, 利用氧化还原引发体系引发甲基丙烯酸甲酯聚合, 从而使人工关节与断骨粘固。用骨粘固剂固定人工关节, 粘接牢固, 患者可早期活动, 亦利于关节功能恢复。为提高粘固剂的粘接强度, 不断进行了骨粘固剂配方的研究, 虽然主要成分聚甲基丙烯酸甲酯并没有改变, 但开发了诸如低粘度粘固剂、预涂粘固剂、含葡萄糖等水溶性可吸收物质的多孔粘固剂、释放药物(如庆大霉素)的粘固剂、含硫酸钡的不透X光粘固剂等新的品种在临床应用。粘固剂固定是否牢固与固定技术有直接关系, 粘固剂的应用方法也有了很大改进, 例如, 在髓腔内固定应用粘固剂时, 将腔内碎屑积血冲洗干净, 髓腔远端内置入骨栓堵塞, 用注射器将骨粘固剂加压注入髓腔, 使骨粘固剂与

骨的交界面的压力增加, 将其挤压入骨小梁间隙中, 而骨栓以下的髓腔压力大大减小, 减少了脂肪栓塞的机会, 然后插入假体。在骨面用粘固剂固定假体时, 则将骨面冲洗干净, 调合粘固剂至拉丝期或成团早期, 此时其粘度较低; 取一部分粘固剂用力加压涂抹于骨面上, 使之嵌入骨小梁内, 达3~5mm深度。然后再用剩余成团期粘固剂涂抹于骨面上, 固定人工关节。

由大量临床实践发现骨粘固剂有其不可避免的弱点, 如粘固剂聚合后残留单体的毒性反应, 聚合热对机体的损伤, 假体-粘固剂-骨交界面弹性模量的差异和粘固剂老化而造成的假体松动以及骨质吸收等。

(2) 生物学固定 所谓生物学固定就是使骨组织生长入人工关节柄部表面的间隙内, 从而起到固定人工关节的作用。这样不仅需要改进人工关节的材料, 而且要改进结构设计和表面设计。其结构及几何形状应能使人工关节的应力传递尽可能地符合生理要求, 而且正常的生理压力能在骨骼上传递。同时, 柄的表面设计应有利于骨组织的长入, 以达到镶嵌的程度, 例如表面设计中应有空隙, 孔径不小于50 μ m, 孔容不小于30%, 最大孔径达600 μ m以上, 但分布集中在300~500 μ m, 以便于骨小梁的长入, 从而提高人工关节与骨的结合强度, 实现生物学固定。

80年代以来各种生物学固定的人工关节不断问世。一般来说, 这类关节的共性是以骨内生长形成生物学固定为理论基础, 以可靠的早期固定保证骨内生长为先决条件。理论上讲, 无骨粘固剂固定符合生物学原则, 可以较长时间发挥功能, 尤其适合于年轻人和活动量较大的病人。远期疗效尚待长期观察。

10.1.3. 结 构

完整的人工关节均由柄和连接部二个部分组成。不同部位关节的生理功能不同, 其结构也不尽一样。

(1) 人工髋关节 人体髋关节是下肢负重的杵臼型关节, 其仿形设计也是采用该类型的结构, 置换后无痛、稳定、能负重及满足功能活动的要求。人工髋关节包括人工股骨头和人工髋臼两部分。股骨头具有能支持体重的强度, 一般选用钛合金及钴合金制成。其表面要求极其光滑, 若金属表面粗糙不平, 会磨损塑料髋臼。人工股骨头的柄部为尖锥状(示意图见图8), 以便插嵌和固定在股骨上端的骨髓腔内。髋臼多采用超高分子量高密度聚乙烯制成, 并用螺丝钉固定或用骨粘固剂粘合在骨盆上。由于人工髋臼与金属股骨头摩擦, 因此每年磨损约0.13mm, 一般从理论上计算, 髋臼使用时间25~30年; 加上安全系数, 髋臼的插座厚度须在10mm以上。金属股骨头套以塑料髋臼制成的人工髋关节, 其耐磨性能优于单材料制作者, 故被普遍采用。

(2) 人工膝关节 膝关节主要是一个伸展组合的关

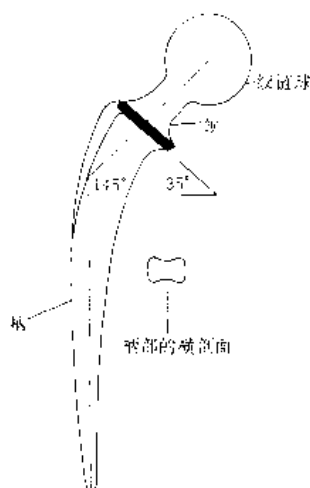


图8 人工髋关节的股骨头示意图

节,同时有一定程度的旋转活动,因而是一个既能承重又能向内、外旋转一定范围的稳定关节,其功能较髋关节复杂。人体维持膝关节稳定度的外部因素是由伸、屈肌组成的伸展组合,内部因素是骨骼及膝关节的内、外诸韧带。但膝关节假体尚未能完全达到生理及解剖要求。早期人们使用合金材料制成机械性的铰链型人工膝关节,功能稳定,但活动受机械结构的限制,而且由于没有足够重视膝关节的生理功能,故易折损和松弛,难以耐久使用。90年代出现超高分子量高密度聚乙烯和钴铬合金材料组合制成的人工膝关节,并用骨粘固剂固定,使金属铸模法制成的股骨髁在胫骨侧的聚乙烯轨道上滑动,产生多方向的运动。这种非铰链型人工膝关节亦称多中心全膝,经初步使用效果较好。

(3) 人工肩关节 肩关节为上肢悬吊型非负重而活动范围更大的关节。人工肩关节的临床适应症甚少,设计及制造均不成熟,一般多用于类风湿性关节炎、外伤、股骨头缺血坏死及肿瘤等。人工肩关节可分为人工肱骨头及人工全肩关节两种,肱盂关节中,肱骨头大,肩胛盂浅,虽为杵臼关节,实际上其稳定性很差。人工肩关节置换时,要修复肩袖肌肉的止点。这样,不但能增加关节稳定性,同时当三角肌外展臂部时,也起到固定支点的作用。

(4) 人工肘关节 人工肘关节多指人工肱尺关节。人工肘关节置换的适应症主要是肘关节疼痛及不稳定,严重的骨性关节炎、类风湿性关节炎及多个关节强直者。人工肘关节可分为全限式、半限式和无限式三种。

a. 全限式 该式为合页型,肱骨及尺骨假体柄分别插入各个髓腔内,并用骨粘固剂固定,中间以连接轴固定。肱骨所用材料多为金属,或一侧金属另一侧为超高分子量高密度聚乙烯。适用于类风湿性关节炎肱骨髁及桡

带破坏严重的病例。全限式人工肘关节置换的效果良好者,约为75%左右,可起到消除疼痛和稳定关节的作用。

b. 半限式 肱骨髁及尺骨鹰嘴部分采用钴铬合金与超高分子量高密度聚乙烯组合,适应于肱骨髁表面破坏的关节。

c. 无限式 可采用单晶体三氧化二铝陶瓷制作肱骨髁部,尺骨部分用超高分子量高密度聚乙烯制作,不用骨粘固剂粘固。在各种类型假体关节置换时,皆需切除桡骨头,置换后,伸屈功能改善较好,但对前臂旋转功能的改善不够满意。

(5) 人工腕关节 腕关节为多单位结构,功能复杂,一般多采用钛合金制成的全限式人工腕关节,其结构为杵臼型,杵置于桡骨远端,臼置于中腕骨部,皆用骨粘固剂固定。腕关节置换对消除疼痛,恢复握力,屈伸运动和稳定腕关节皆可有一定效果,但为保留旋转功能,在关节置换的同时需切除尺骨下端。腕关节置换的效果良好者约90%。

(6) 人工指关节 主要类型为硅橡胶指关节,多适用于类风湿性关节炎病人,而置换部位多选用在指掌关节及近位指间关节。

10.2 临床应用

人工关节置换术已在临床广泛应用,日本1984年施行人工关节置换术约30000人,中国1992年约27000例(包括台湾省15000例)。以全髋关节置换为例(每十万人):1991年瑞典为131例、法国为108例、英国54例、美国64~80例。

人工关节置换的适应症范围也随着人工关节设计的改进和手术技术的提高得到扩大,可适用于更多的疾病和更大的年龄范围,而且,并发症亦在相应减少;以人工全髋关节置换为例,其三大并发症——髋关节脱位、感染及假体松动的发生率已降到1~3%左右。尽管如此,并发症仍应重视,例如:

(1) 全身并发症 接受人工关节置换术的病人多为老年人,并可能有潜在的心、肺疾病,故可能在手术中突然发生难以处理的危象,如在使用骨粘固剂粘固假体时,突然血压下降,甚至心跳停止。此外,有的在置换后,发生静脉炎或栓塞。

(2) 局部并发症 有以下几种:

a. 感染 早期和晚期都可能发生感染。为了预防,除在手术前后注射抗生素外,也有用含抗生素的骨粘固剂者。

b. 假体松动和下沉 这是人工关节置换后最多的一种并发症,松动与下沉常同时出现,致使病人重新出现该肢体无力和疼痛等症状,不得已而需再行置换。

c. 脱臼 除全限式关节不易发生脱臼外,半限式,尤其是无限式人工关节,均易发生脱臼,且上肢关节较下

肢关节发生率高。

d. 磨损 人工关节的严重磨损多见于下肢负重关节,并且由于所用材料组合错误,还会加速关节面的磨损,例如,制作髌臼及股骨头皆用同一和同等硬度的材料即为加速磨损的主要原因。因此,除改进人工关节现有材料组合外,研制高质量低磨损的新型材料是今后人工关节研究的关键。

11. 其他

11.1. 人工膀胱^[1]

人工膀胱是一种替代膀胱的人工装置,可用于膀胱肿瘤或因病变所致的膀胱挛缩等症。此外,患者在施行膀胱摘除术时,植入人工膀胱用以储存和排除尿液,不仅可维持患者正常生活,而且可以克服一般尿道改道等手术带来的各种并发症及生活上的不便。但是人工膀胱模拟人体复杂的蓄尿排尿生理过程是极其困难的,因此仍处在开发、研制和临床试用阶段。

50年代末和60年代初,Bohne、田口等利用上皮细胞的再生能力研制各种类型的膀胱支架,使人工膀胱向体内植入型发展。自从1963年Friedm等用硅橡胶制成人工膀胱、聚四氟乙烯制成输尿管和尿道,置于狗腹腔内实现有效排尿以来,已有多人用各类型高分子材料研制人工膀胱并进行了大量动物实验,取得很大进展。近90年代以来,针对人工膀胱与输尿管和尿道连接处渗漏以及控制排尿问题,研制了新的联接材料和人工括约肌装置,使人工膀胱进入临床试用阶段。此外,早期采用的,以自体肠管组织移作人工膀胱的方法,仍在临床广泛应用。

11.1.1. 类型

人工膀胱有生物材料的、非生物材料的及全置换体内植入型三种类型。

(1) 生物材料的人工膀胱 此种人工膀胱分为两类:

a. 自体组织移作人工膀胱 临床主要应用肠代膀胱。通过对肠管的选择、输尿管-肠吻合技术、尿粪合流与分流手术的设计以及术后并发症防治等的基础研究,已发展了各种肠管重建输尿管和膀胱手术。80年代后期又提出胃代膀胱术,克服了肠管代膀胱的缺点,但由于胃的位置较高,仍需作腹壁造口,因此还有待改进。

b. 异体组织移作人工膀胱 此种方法主要指用其他生物体的生物膜,经一定处理后,作为人工膀胱支架植入全切膀胱患者体内。例如:采用经化学处理的牛心包组织制做的人工膀胱。

(2) 非生物材料人工膀胱 临床应用的有两类:

a. 体外留置型人工膀胱 此种方法系指采用各种造口术,用引流管将尿液引至体外,用集尿袋作为人工膀

胱,积蓄尿液。80年代采用硅橡胶作引流管,使用一次性的集尿袋,使组织刺激反应和感染等并发症明显减少。这种暂时或长久的体外留置型人工膀胱适用于泌尿系的先天性畸形、创伤、炎症、结核、肿瘤、神经功能障碍等器质性或功能性疾病所引起某段尿路损害和梗阻的患者;为解除尿梗阻、引流尿流和防止肾功能受损起到积极的作用,在泌尿外科临床广泛地应用。

b. 膀胱的移行上皮细胞再生型人工膀胱 此方法系利用膀胱的移行上皮细胞具有良好再生能力的原理,在膀胱切除后,于盆腔内设置膀胱支架,使残留的膀胱及尿道组织沿支架再生成一个膀胱,最后去除埋入的膀胱支架。所用膀胱支架可分为两类:其一是不能吸收的膀胱支架。例如用聚乙烯或明胶海绵等材料制成的膀胱支架,这种支架在用后需自体内取出;其二是以生物降解材料制膀胱支架。例如以聚 α -氨基酸膜做膀胱支架材料,可全部降解,据报道,无感染、无毒、无致癌作用。

(3) 全置换体内植入型人工膀胱 此种膀胱由人工输尿管、单向止逆瓣、集尿器、人工括约肌装置和人工尿道五个部分组成。人工膀胱上端左右各有一段人工输尿管,与患者原输尿管缝合联接。下端有一小段人工尿道与患者原有尿道缝合联接。集尿器是人工膀胱储尿的容器,上连单向止逆瓣防止尿液返流肾脏,下接人工括约肌以控制尿液的排放。这类人工膀胱,仍处在动物实验及临床试用阶段。

11.1.2. 材料

作为人工膀胱用的非生物材料必须具备如下条件:

(1) 组织相容性 人工膀胱材料必须和盆腔周围及输尿管、尿道组织有良好的组织相容性,否则易产生炎症,继发感染发生脓肿。

(2) 尿液相容性 人工膀胱的内面相当于人体膀胱的粘膜,长期与尿中的各种有机、无机成分接触,应不产生钙质沉积及诱发结石生成。在长期应用下,材料的力学和物理性能不应发生明显变化,并应保持一定的强度和柔韧性。

(3) 对泌尿系统其他器官不产生刺激,不导致尿路梗阻、炎症,也不致癌及诱发泌尿系本身的疾病。

(4) 密封性良好,与输尿管、尿道易于缝合及结合,不漏尿。如发生漏尿,则可引起致命的腹膜炎。

(5) 易于手术及消毒。

全置换人工膀胱用过的材料有硅橡胶、聚四氟乙烯、涤纶、聚丙烯、聚氨酯及天然橡胶。再生型人工膀胱支架用过的不可降解材料有:聚乙烯海绵、白明胶海绵和天然胶乳等,可降解材料有聚 α -氨基酸、经戊二醛处理的牛心包等。其中,硅橡胶和天然橡胶是较为理想的人工膀胱材料,天然橡胶和聚氨基酸是理想的膀胱支架材料。

11.1.3. 研究方向

今后人工膀胱主要发展趋势有以下几个方面:

(1) 注意全面模拟人体膀胱功能 研究证明,人工膀胱的结石形成除与材料本身有关外,还与人工膀胱设计有关。例如,人工膀胱排尿时,不能排尽尿液,易由于细菌感染而使残余尿产生沉淀,进而导致结石的形成。此外,蓄尿时,膀胱内压力应控制在980Pa (10cmH₂O)左右;压力太高易产生材料对组织的长期性刺激。

(2) 新的单向止逆瓣的研制 这是防止尿液从膀胱返流入肾,导致长期肾积水而产生肾功能衰竭的措施。长期使用的膜瓣和磁式瓣将由新的止逆瓣取代。

(3) 由于对膀胱癌施行全摘术时,主张将尿道摘除,因此,人工膀胱须设人工括约肌装置。新的由敏感压力传感器自动控制的人工括约肌装置将取代手控及液体控制的人工括约肌。

(4) 继续研究新的人工尿道与人工输尿管软质硬材料(pliable hard material),以替代传统的聚乙烯等材料,使之与人体组织的缝合性能提高,并使漏尿等现象得到克服。

11.2. 人工皮肤^[111-123]

人工皮肤指人体烫伤、烧伤后,具有防止体表体液和水分流失与蒸发,预防细菌感染,促进肉芽与上皮细胞生长的皮肤代用品。

皮肤烧伤受损后,保持机体分泌、排泄、调节体温及感觉等功能均损失。以水分从皮肤的蒸发为例,受伤皮肤表面水分的损失比正常皮肤高10~20倍。同时,体液内的蛋白、离子等有效成分也与渗出液一起丢失。因此,为治愈烧伤皮肤,解决感染和体液丢失两大问题,一般采用自体皮肤移植或采用他人的皮肤(同种异体)进行移植。但由于皮肤来源困难,而且同种异体还有免疫排斥的问题,因此一种既能达到治疗烧伤皮肤的要求,又具有一定皮肤功能的材料——人工皮肤应运而生。

11.2.1. 材料

人工皮肤的主要作用可概括为三个方面:一为防止水分和体液从创面蒸发与流失;二为预防感染;三为使肉芽和上皮细胞逐渐成长,促进治愈。因此对人工皮肤材料的基本要求包括:

- (1) 具有类似皮肤的柔软性和湿润性;
- (2) 能与创面组织贴紧,并具有相容性;
- (3) 可防止由创面引起的水分和体液的损失;
- (4) 具有吸收创面渗出液的特性;
- (5) 具有类似皮肤的透湿性,水蒸气透过率最好在2~3mg/cm²;
- (6) 无毒、无刺激、不引起免疫反应;

(7) 易于消毒保存;

(8) 创面治愈后易于脱落。

从材料结构上分,人工皮肤的材料可分为合成高分子材料和生物高分子材料两大类。

(1) 合成高分子材料 临床应用的合成高分子材料有二种形式,一种是合成纤维织物,大多采用尼龙、聚酯、聚丙烯等合成纤维织成丝绒状表面,以利于人体组织的长入和固定,织物的基底层涂布硅橡胶或聚氨基酸。聚氨基酸涂层具有优异的透湿性,特别是氧化聚氨基酸具有优异的组织相容性而无抗原性。另一种是聚乙烯醇、聚氨酯、硅橡胶、聚乙烯、聚四氟乙烯多孔薄膜。它们的性能优异,例如,厚度为20μm的硅橡胶薄膜的水蒸气透过性为4~7mg/(cm²·h),与创面密合性良好,可有效地防止由细菌侵入引起的感染,Gourlay还证明硅橡胶膜有促进组织自然再生的作用。又如,拉伸加工后的聚四氟乙烯有极细的连续气孔,气孔率可达70~80%,具有良好的透气性、吸湿性,且质地柔软,利于创面的生长愈合。

(2) 生物高分子材料 临床应用的生物高分子材料有二类。一类是同种异体或异种组织,如人或动物的羊膜、腹膜和皮肤,其中以同种异体皮最好,但来源困难。异种皮中较理想的是猪皮,其结构近似人皮,但使用制备工作较复杂,且有免疫反应。另一类是胶原蛋白。胶原是蛋白质,广泛存在于哺乳类动物体内,如皮肤、肌腱、韧带等。作为人工皮肤用的胶原,关键是要将胶原的抗原基团去除。胶原蛋白对组织有良好的亲和性,与创面贴附好,能被消化吸收,抗原性微弱,对组织修复有促进作用,又是上皮细胞良好生长的基底。以胶原蛋白制造的人工皮有胶原膜、胶原海绵、胶原泡沫及纤维蛋白膜等。实际上临床应用效果较好的人工皮肤大多是复合结构,外层材料多选用硅橡胶、聚氨酯、聚乙烯醇等薄膜,其表面微孔较小,具有屏障作用,可防止蛋白质、电解质的丢失和细菌的侵入,并可控制水分的蒸发。内层材料多选用各种胶原蛋白薄膜或绒片,尼龙或涤纶纤维织物,其表面较粗糙,微孔较大,有利于创面肉芽组织及成纤维细胞的长入以增加贴附力,防止皮下积液。胶原蛋白能增加对组织的贴附性,又能被降解吸收。丝绒型人工皮当肉芽组织长入丝绒后不易自创面脱离。创面边缘上皮细胞可沿着丝绒的纤维向创面中央生长,在其扩展过程中,人工皮与创面能自然分离,至创面上皮化时,人工皮被挤脱落。但聚氨酯与聚乙烯醇海绵型人工皮的海绵孔中只有肉芽组织长入,上皮细胞不能沿着孔眼向中央扩展生长,创面不能自行上皮化,最后必须将海绵剥去再植皮,且易在创面上留下海绵碎屑。胶原海绵则与上述海绵不同,当肉芽组织侵入海绵孔的同时,内层的胶原逐渐被溶解吸收,创面边缘上皮细胞也可向中央扩展生长,创面能上皮化。

11.2.2. 临床应用

临床应用较广的几种人工皮肤如下。

(1) 二度烧伤和供皮创面用人工皮肤

a. 聚甲基丙烯酸羟乙酯 (PHEMA) 和聚乙二醇 (PEG) 合成敷料 (Abrahams) 此种敷料由聚甲基丙烯酸羟乙酯和聚乙二醇 400 两部分组成, 在创面上结合, 直接形成保护膜。方法是将创面清创后, 在无菌下, 将 PEG 涂于创面, 再将分子量为 1×10^6 , 密度为 0.73g/cm^3 , 200 目的 PHEMA 粉末均匀撒于其上, 数分钟即形成薄膜, 0.5h 后即干燥成膜。如一次成膜不佳, 可清洗后再次成膜。此种合成敷料与创面紧贴, 柔软, 能透气透湿, 透明度好, 便于观察创面, 且有抑菌作用, 并可防止膜外细菌侵入。实验与临床应用中未见毒性、过敏性及抗原性, 对创面无刺激性, 且创面可在膜下愈合。它可以用于人体烧伤的臂、背、脸、腿、腹等任何部位。据报道, 即使是烧伤面积达 55% 的重症者, 使用此种人工皮肤后, 60d 内可痊愈。

b. Biobrane 人工皮 此种人工皮由极薄的多孔硅橡胶膜做为外层, 针织尼龙 6 (聚己内酰胺) 纤维做为内层粘合而成, 贴附性和弹性好, 伸展性大, 伸长率可达 350%, 透气透湿性亦优。它适用于二度烧伤创面, 即使在关节部位的创面, 贴附性也不差, 用作供皮创面的敷料则更优。创面可在人工皮下愈合。使用时可掺入磺胺嘧啶银药物以加强抗菌作用。

c. Opsite 人工皮 此种人工皮由弹性聚氨酯膜制成。创面能在膜下愈合, 贴合性能好, 柔软, 无过敏反应。文献报道其渗透水蒸气性能优于 Biobrane, 但透析水分差。烧伤早期渗出期使用时, 易皮下积液, 因此宜在体液渗出高峰过后的烫伤创面上使用。

(2) 三度烧伤创面用人工皮肤

a. 尼龙硅橡胶复合人工皮 此种人工皮由硅橡胶与尼龙纤维复合制成。内层是将尼龙 (聚己内酰胺) 熔体在高温氮气流的作用下, 挤压并喷射成的超细纤维无纺布片。外层是将室温硫化硅橡胶 (甲基硅橡胶) 加汽油和交联剂, 然后将胶溶液喷在聚四氟乙烯树脂制成的膜板上制膜。将尼龙绒片贴于硅胶膜上加压即成复合人工皮。本品无毒性也无免疫反应, 与创面贴附好, 能减少体液渗出, 防止细菌入侵, 保护创面的作用与同种异体皮相同, 但对自体皮扩展生长有一定影响。如改用泡沫硅橡胶作外层, 其弹性、柔软性、透气和透湿性均有所提高, 但对自体皮扩展影响不明显。

b. 硅橡胶-多孔胶原软骨素硫酸盐原纤维人工皮 该种人工皮的外层为硅橡胶, 内层由牛皮胶原与鲨鱼软骨的硫酸软骨素组成, 即将胶原加入硫酸软骨素溶液内, 得到沉淀物 (pH 值 3.2 下), 再将其原纤维沉淀物置于器皿内铸型成膜, 在高温 (105°C) 下浸泡于 0.05% 戊二醛液内处理, 后经脱醛冻干成无菌膜 (又称人工真皮层)。再将硅橡胶于无菌液态状况下粘合于无菌人工真皮层上, 固化、定型, 保存于无菌聚乙烯塑料袋内密封备用。临床

应用未见毒性, 抗原性微弱, 局部甚少炎症及异物反应, 其表皮层的排水量与正常皮肤相似。人工真皮层能缓慢生物降解, 而宿主的细胞、血管等能长入其内, 逐渐取代之而形成“新真皮”。

c. 多肽丝绒型人工皮 该种人工皮由多肽薄膜与尼龙丝绒复合制成。多肽的性能类似蛋白质, 由两个氨基酸用多肽键连接起来。人工皮的制造是将聚赖氨酸共聚物溶液铺于玻璃平板上, 待其成凝胶膜状时, 再将尼龙丝绒贴于其上粘合即成。此种人工皮肤透明柔软, 拉伸强度大, 可用高压蒸汽消毒, 适于在烧伤痂或脱痂的肉芽创面上使用。细菌定量检查, 此种人工皮肤下细菌数明显少于硅橡胶尼龙丝绒膜下的数值, 而与植自体皮的皮下细菌数相似。在肉芽创面上, 其贴附性、柔软度、膜下细菌数减少等方面均优于聚乙烯醇海绵和聚氨酯海绵。

d. 细胞培养皮片 用体外人工培养自体或异体的上皮细胞皮片覆盖创面是在自体皮源不足情况下, 解决大面积深度烧伤的新方法, 实验与临床应用均已取得成功。这是人工皮肤发展的一个新的方向。应用人胚胎上皮及自体皮抗原性小。也有文献报道用同种异体上皮细胞移植于供皮创面, 观察 2~3 月, 未见有脱屑和细胞水肿等排异反应, 可能是培养后的异体上皮细胞抗原性减少之故。异体培养一般要 2 至 3 周后方能使用。但异种上皮培养片移植后短期内即发生排异反应, 有待于免疫学研究的进一步深入。目前认为采用微孔甲壳素、胶原复合膜作为上皮细胞培养基质载体较为理想。

11.3. 人工晶体^[124, 125]

人工晶体系指由合成高分子材料制成的白内障患者混浊晶体的替代物。

一百多年前就有人设想以人工制造的晶体代替摘除的白内障。现代人工晶体技术基本构思是由英国 Ridley 在 1949 年提出, 他于 1951 年发表了后房植入聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 人工晶体获得了近期良好视力的论著。但因他选用的 PMMA 材料纯度较差, 释放的单体具有毒性, 加之当时白内障囊外术后, 皮质处理不净, 残留的皮质较多, 引起葡萄膜炎, 同时由于设计不合理, 人工晶体大而重 (重 120mg), 植入后脱位率较高, 此外还存在继发青光眼等问题。50 年代后, 西欧各国相继研究开发了各类前房型人工晶体, 经过较长时间的临床观察, 发现这种前房角固定的人工晶体晚期并发症严重, 特别是角膜变性和继发性青光眼无法纠治。自 50 年代后期直到 70 年代末, 又相继研制出各种以虹膜或虹膜-囊膜为依托的人工晶体, 但终因虹膜是一个活动组织, 晶体植入后, 除限制了虹膜瞳孔的活动外, 还会引起人工晶体脱位、瞳孔变形或阻滞、虹膜萎缩以及晶体震颤等并发症而未得发展。80 年代以来, 世界范围再次流行后房型人工晶体。临床实践证明, 后房型人工晶体具有理想的生理位

置。它最接近人体自然晶体位,与角膜和前房角距离较远,可减少发生角膜水肿、青光眼,前房积血等合并症的可能性;虹膜及瞳孔可自由活动,并可保持瞳孔的正常形态和功能,很少发生人工晶体震颤、脱位、闪光和摆动。此后,囊内手术,特别是超声乳化摘除白内障手术,在临床广泛推广,新型的后房人工晶体相继开发成功,从而使千百万白内障患者失而复明,人工晶体被患者亲切地称为光明天使。

11.3.1. 材料与结构

人工晶体材料除了应具备良好的光学性能外,还需要有优异的生物相容性。从 Ridly 开始直到 90 年代,基本上应用聚甲基丙烯酸甲酯制造人工晶体。它具有较好的光学性能,并有成熟的加工工艺和残留单体的后处理工艺,特别是 40 余年的临床实践证明,PMMA 人工晶体的生物相容性基本上可符合人体的要求,但缺点是不耐高温,有表面疏水性,很难进行彻底的消毒处理。此外,PMMA 人工晶体虽经后处理,但植入人眼后,仍时有因残留单体或晶体表面吸附的抛光剂而导致的葡萄膜炎或无菌性前房积脓的报道。

PMMA 制成的人工晶体主要有以下结构:(1)三件式结构 系由直径 6mm 双凸(或一面平面一面凸)的圆形光学部件和逆对称的二个 J 型(或改良型、C 型)样,经粘合成一体构成;(2)单件式结构 系由直径 6mm 双凸光学部件和逆对称的二个样,利用仿型切削加工一次完成,无须再粘合。该种结构由于表面光滑,术后并发症较三件式明显减少。

随着手术技术的提高和术式的改进,特别是超声乳化技术在摘除白内障手术中的应用,手术切口已由 6.00~6.25mm 降至 3.20mm。小切口不仅伤口愈合和裸眼视力改善快,而且术后散光小。但是这样就要求人工晶体能折叠,即人工晶体须可通过 3.20~4.00mm 切口植入囊袋,并于植入后恢复平整状态,眼内光学部件仍能保持 6.00mm。目前临床采用的可折式人工晶体有:

(1)以硅凝胶制得的人工晶体 硅凝胶相对密度小,有很好的耐温性能,便于高温灭菌处理,并具有极佳的光学性能、透气性和弹性,无副产品或单体释放,生物相容性优异。但有文献报道,此种人工晶体长时间植入眼内易吸附体液中的脂质而导致钙沉积,从而会影响其光学性能。因此,以硅凝胶制成的人工晶体的长期疗效研究也是一个重要的研究方向。

(2)以水凝胶制得的人工晶体 系指用交联聚甲基丙烯酸羟乙酯制成的双凸单件式人工晶体,直径 6mm,由长 12mm,宽 6mm、厚 0.2mm 的固体触盘支撑。由于它具有亲水性,可吸水 38%,手术中此种晶体较 PMMA 晶体接触性损伤少,色素沉着也明显减少。但是,由于 PHEMA 质地柔软,较难抵御囊膜的挛缩,其接触部分易

脱出囊外,偏心较大,为此,Barrett 等人设计了一种新型 IOGEL 2000S,总长 12.00mm,光学部分 6.00mm,具有新月型样的单件式 PHEMA 晶体。它既适应于小切口,更适于囊内固定和支持,且保留了单件式 PMMA 人工晶体的优点。

(3)丙烯酸酯注射剂 由于囊袋内超声乳化技术的开展有效地保护了角膜内皮不受损,因此有人提出将丙烯酸酯注射剂注入已空的晶体囊袋内,再经紫外光照射后交联形成一个可调节人工晶体。这种软式晶体的应用可部分或全部避免诸如色素膜破损所致炎症,角膜失代偿,黄斑囊样水肿,继发青光眼,后囊混浊等症状。但也有学者提出该技术的潜在危险性,如丙烯酸酯光引发聚合释放的热量对眼组织的热损伤,紫外光照射后,对视网膜的损伤等。体外及动物实验表明:聚合过程中,后囊在几秒钟内最高温度为 45.1℃,而在光聚合的 20s 内,紫外光的辐射量为 0.065W/cm²,对视网膜的光损伤相当于通常手术中 1.5min 的轴照射。后发障,尤其在囊袋内注满的情况下,少于通常眼的人工晶体植入术。组织病理也没有发现视网膜受损的情况。还有一种方法是先植入一极薄的硅橡胶囊袋,尔后向硅橡胶囊袋内注射丙烯酸酯注射液,以避免副反应的发生。尽管这种方法尚处在动物实验阶段,但其应用的前景是极其乐观的。

11.3.2. 临床应用

据国外及国内的统计,人工晶体植入后,视力可恢复到 0.5 以上,可形成双眼单视的患者一般可达 92~95%,其中一大半的视力可恢复到 0.8 以上。因此可见人工晶体的临床应用给白内障患者带来了光明。

除个别特殊禁忌症的患者外,一般白内障摘除的病人均可施行人工晶体手术,其中单眼白内障、儿童白内障尤应植入人工晶体。对于儿童,无论是先天性或外伤性白内障,人工晶体植入均可避免弱视。黄斑部变性合并白内障的患者,植入人工晶体后,尚可利用周边的视力。有以下眼疾的病人为人工晶体植入的禁忌:如先天性风疹性白内障、轴性近视高于 -7.0D、严重虹膜萎缩、先天性虹膜缺欠、角膜变性、视网膜脱落、增殖性糖尿病视网膜病变等疾患。

由于植入晶体的种类及术者手术技巧的差异,患者术后并发症情况也有较大不同,其主要并发症有:继发性青光眼、角膜变性、喷射性前房积血、青光眼和葡萄膜炎综合症、虹膜萎缩及瞳孔变形、晶体脱位、黄斑部水肿、人工晶体震颤或倾斜、后囊膜增厚等。

11.4. 人工喉^[128]

人工喉是一种可使手术切除喉头或喉破坏而失去发音讲话能力的患者语言康复的人工装置。

人类发音有产音、振动、共鸣和改扩发音四步骤。产

音由肺呼气流移动而产生。振动是喉声带振动而产生基本音。共鸣是喉以上的咽、口腔、鼻腔扩大声音。改扩发音是舌、齿、唇和腭改造扩大的基本音,而成为可辨识的声音。

喉切除则是把声音振动器——声带切除,因而不再能发音。研究人工喉的目的是寻找替代声带的声音振动器,使人工装置发出的声音经训练后,尽量接近正常的喉音。国外研究语言康复的人工喉已有百余年的历史。最早, Zermak 曾用装有发音器的管子一端接于气管套管开口,一端插入口内,使气管切开术后不能讲话的病人讲话。1873年德国 Billroth 成功地进行了世界第一例全喉切除及发音重建。之后,许多学者都致力于人工喉的研究。尽管经过各国科学家的努力,人工喉的形态、结构不断地得到改进,但诸如发音失真、不易辨识、食物返流、管腔闭锁等问题尚未完全解决。因此影响其在临床的推广应用。

人工喉分为机械人工喉、手术结构发音重建人工喉与手术结构加装置复合型三种类型。机械人工喉分为气压推动装置与电子推动装置两型,后者又分为口腔型与颈部型。手术结构发音重建型分为气管与发音通道内接、咽气管吻合、新声门发音与咽气管以及管连接等几种。手术结构加装置复合型分为手术结构外装发音装置与手术结构加硅橡胶装置等类型。

(1) 机械人工喉 此类人工喉的声音振动源可用聚乙烯塑料弹簧、软硅橡胶管或硬膜。这种振动声源可用电信号或由肺气压变化引起振动。前者称为电子推动装置,后者则称为气压推动装置。

a. 气压推动的人工喉装置 该装置有钢片或软硅橡胶罩扣在气管切口;还有钢管通到圆桶,桶内装有振动发音的硅橡胶膜;又有一软管放置在口腔。利用肺呼气以振动橡胶膜而产生声源,再经过管送到口腔内发出声音。基本频率可由橡胶膜宽度和张力调整,声调和响度可由肺呼气调节。

b. 电子人工喉装置 电子人工喉装置分为颈部型与口腔型。颈部型由电池发动机推动活塞,击触膈膜,使其颤动发音。声音经过颈部或颊部,传到声音通道而发出声音。口腔型由装有电池装置的脉冲发音机经放置在口腔内的聚乙烯塑料管送到口腔发音。

(2) 手术结构发音重建人工喉 该种人工喉主要通过气管与发音通道内接法、咽气管吻合术、新声门发音术、以及咽腔气管以皮管连接等手术手段来达到语言康复的治疗效果。但由于手术复杂或术后副反应等原因,临床效果尚不能达到理想效果。

(3) 手术结构加装置复合型人工喉 临床采用较多的为手术结构外界连接发音装置与气管食管穿刺法加硅橡胶活塞装置两种;特别是后一种,由于手术操作方便,发音流利,易于训练,即使喉切除多年的患者也能重建发

音,同时,如果手术失败、发音效果不满意,可以取出发音装置,创口可自愈。因此,患者易接受。采用气管食管吻合应用硅橡胶管重建发音,已取得较好的临床效果。但对肿瘤侵袭咽腔及食管的患者不宜用此种手术。

11.5 人工鼓膜、人工听骨与全人工中耳^[127]

长期中耳炎患者,中耳胆脂瘤患者、先天性听骨畸形以及外伤等原因常导致鼓膜或听骨缺损,进而造成传导性耳聋。据1988年中国不完全统计,传导性耳聋患者约有 5×10^6 人,因此,重建中耳传导机构,恢复和提高患者的听觉有很重要的意义。

为重建传导性耳聋患者的听力,临床采用同种异体移植听骨与修复鼓膜的方法,亦可利用患者自身的颞筋膜、静脉瓣、软骨等进行听骨与鼓膜移植修复。但使用活体组织不仅来源受到限制,尚有免疫问题(自体移植除外)需要解决。近年,采用人工合成材料或合成与天然材料相复合的材料制备人工鼓膜、人工听骨以及全人工中耳,临床已取得较好的效果。

11.5.1 人工鼓膜

鼓膜的修复临床以活体筋膜组织移植为主,亦有使用巩膜行鼓膜再造术的报道。文献中报道过的行鼓膜整形术的合成材料有:硅橡胶、可降解的聚羟基乙酸、聚羟基丙酸及羟基丙酸与苄基氨基丁二酸-异己氨酸的共聚物、聚四氟乙烯以及聚碳酸酯的微孔鼓膜,其中后一种能使穿孔的鼓膜愈合。

11.5.2 人工听骨

临床应用的人工听骨用合成材料主要有:孔径 $200 \sim 250 \mu\text{m}$,孔率在70%以上的聚四氟乙烯与热解炭制成的碟柱式微孔材料,以及孔径仅 $20 \sim 30 \mu\text{m}$,孔率为50%以上的高密度聚乙烯的碟柱式微孔材料。研究证明,微孔聚乙烯制成的人工听骨植入中耳后壁24周后,植入物已与周围组织长成一体。研究还发现何种组织能长入微孔不仅与选用的材料有关,更主要的是与植入的部位、孔隙大小及孔隙分布有关。一般认为选用高密度聚乙烯微孔材料时,组织长入情况与听力恢复情况较聚四氟乙烯微孔材料更优。

11.5.3 全人工中耳

一部分患者清除中耳腔溃烂组织后,难以用上述人工听骨的支撑系统进行鼓室成形术,故需植入全人工中耳。全人工中耳由聚四氟乙烯制成的圆环(相当于锤骨及砧骨传导系统的悬挂物),一个与之相连的直角机构以及由金属丝及聚四氟乙烯微孔材料制成的筒形体三部分组成。植入耳道后,纤维组织长入筒形微孔材料的微孔内,达到生理性固定,同时使锤骨及鼓膜亦固定。悬挂物及直

角机构尾部均用微孔材料封裹。本装置应用于临床,近期效果良好,远期疗效尚待观察。

11.6. 人工耳蜗^[128]

内耳耳蜗毛细胞损伤所致的耳聋称为感音神经性耳聋,很难治愈。替代内耳耳蜗中柯蒂氏器功能的人工装置称为人工耳蜗。它能使外界声音的能量转变为电能后,进行编码处理为适当的电信号,再送至听神经纤维,使感音神经性耳聋患者重新获得音感。

根据人工耳蜗与人体内外的耦合方式,可分为经皮插座式和穿皮感应耦合式两种类型。

(1)经皮插座式人工耳蜗 它先将声波转变为电信号,然后经编码处理,再经固定在耳后乳突部位之银插座,将处理后的信号送至耳蜗内靠近听神经纤维的铂微电极,由神经通路将其传至中枢,使聋人产生对声音的感觉。此类人工耳蜗结构简单,语音及其信号不失真,并能无损耗地传到植入电极,问题是经皮插座易发生感染,不宜长期使用。

(2)穿皮感应耦合式人工耳蜗 其原理是将声波经接受器转变为电信号后,经语言处理器将其编码,然后由发射器送至外线圈发射。信号穿过皮肤感应至内线圈,再通过接收器/刺激器将其导至植入电极。这类人工耳蜗解决了感染问题,可以长期使用;但结构比较复杂,尤其是对植入体内的线圈和接受器/刺激器,要求选用聚氨酯、环氧树脂等合适的材料严密封装,以避免体液的侵蚀。临床大多采用此类人工耳蜗。

人工耳蜗经临床试用于语音全聋患者,能达到的效果是:获得音感,能分辨大部分环境声,经过训练能理解部分日常用语,也能提高聋人的唇读能力,并且通过听觉反馈还可以改善聋人的发音。但人工耳蜗的最终目的是使全聋病人听懂语音,因此声音信息的编码处理问题是人工耳蜗有待解决的关键。

11.7. 人工血液

输血在外科及各科的抢救治疗中广泛应用。其目的除了增加全身血液容量、补充血浆蛋白外,主要是增加人体循环系统内的携氧体——红细胞的量,以给机体输送足够的氧气,排泄二氧化碳,维持人体的正常代谢。

传统的输血依赖于献血者的全血,这样不仅存在血液来源短缺,血液贮存期短等缺点,而且还易发生输血感染与免疫学上的问题。因此人们积极研究人体红细胞携氧功能的替代物——人工血液。

此部分内容请见血液4.血液代制品条目。

11.8. 义齿

人们由于龋齿和外伤等原因拔去原生齿后,需及时镶配义齿,否则常会引起周边及其他牙齿的松动与变形,

甚至牙列紊乱,久而久之导致其余牙齿咀嚼功能的丧失。镶配的义齿须与周围的牙齿与牙龈物理联接固定。还有种植齿,是利用骨融合种植的原理与技术使人工牙根植入牙槽骨,并与牙槽骨融合固定,然后再在牙根上进行齿冠修复。因此,种植齿无论从外观,还是从功能上均可接近于人的天然牙齿,被誉为20世纪口腔医学最重大的成就之一。

此部分内容请见牙科材料条目。

12. 消毒与灭菌^[129,130]

人工器官及体内植入器件均直接与人体接触,如若附有病原体,则会在人体内增殖,继而引起局部及全身的感染与疾患,因此人工器官及体内植入器件必须经过严格的消毒与灭菌后方可使用。

消毒和灭菌两者含义不同,消毒是指杀灭(破坏)非芽胞型和增殖状态的致病微生物过程;而灭菌则是指杀灭物品中一切微生物的过程。一切微生物包括病原菌和非病原菌,如细菌、芽胞、真菌、病毒等。芽胞是某些微生物在其生命周期中的正常休眠阶段,其耐杀灭性要比增殖状态高许多倍。用消毒方法不能杀灭芽胞、肝炎病毒等。因而可以说,灭菌能达到消毒目的,而消毒则达不到灭菌要求。一般医用外科制品灭菌后,芽胞的存活率要低于0.001%,也就是说灭菌后,在 1×10^5 次无菌试验中,阳性率不大于1。

人工器官及体内植入器件的消毒和灭菌主要采用三种方法,即热灭菌、化学灭菌、辐射灭菌。

12.1. 热灭菌法

热灭菌法是借助于高温使微生物细胞蛋白质凝固。其中高压蒸汽灭菌法由于在加压下进行,蒸汽的穿透性有所增强,而且温度高,细胞原生质含水量高,变性凝固更容易发生,因此,高压蒸汽灭菌是热力灭菌中使用最普遍,效果最好,最可靠的一种灭菌方法。

临床通用的高压消毒时间与温度的关系为:115℃, 69kPa(0.7kgf/cm²)表压,30min;或121℃,98kPa(1kgf/cm²)表压,20min;126℃,137kPa(1.4kgf/cm²)表压,15min。

用高压蒸汽法对材料灭菌,要求材料至少要能耐受115℃以上的高温,这是一般高分子材料所不能承受的。适用于高压蒸汽消毒的高分子材料有:聚丙烯、尼龙、硅橡胶、天然橡胶、聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、氟乙烯-丙烯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、环氧树脂等。其他高分子材料大都不适用。无机材料和金属材料大多数能耐受115℃以上的高温。

12.2. 化学灭菌法

化学消毒与灭菌法也是经常采用的方法。它是使化

学药品渗入到微生物的细胞内与其反应形成化合物,影响蛋白质、酶系统的生理活性,从而破坏细胞的生理机能而导致细胞死亡,达到灭菌效果。临床及生产中经常使用二种类型的消毒灭菌剂,一类是液体与固体的水溶液,另一类是气体。

溶液消毒灭菌在临床上经常使用,极其方便、有效,但对于生产规模的消毒灭菌较难实施。

气体灭菌所使用的气体有甲醛、环氧乙烷、 β -丙内酯、环氧丙烷、溴甲烷、亚乙基亚胺等。其中以甲醛和环氧乙烷的应用比较普遍。这些气体对微生物的杀灭作用一般均归因于其对酶以及其他蛋白质和核酸的官能团(SH , NH_2 , COOH , OH)的烷基化作用。

甲醛是最早使用的气体灭菌剂之一,但其蒸气的穿透性较差,灭菌时要求的相对湿度及温度偏高,同时甲醛蒸气具有刺激性,在使用条件下,如果有氯化氢存在,还会很快形成一种致癌物——双氯甲基醚。因此,生产中很少使用。

环氧乙烷是医院和工业上最常使用的气体灭菌剂。它对各种类型微生物的杀灭作用都很强,包括细菌、结核菌、芽胞、真菌和病毒。杀灭芽胞的用药量一般只为杀灭细菌用量的 2~6 倍。而一般化学灭菌剂,如氧化剂、重金属盐类、酚类、季铵盐类等杀死芽胞的用药量比杀死细菌的用药量要高几百倍,甚至高达 10000 倍。环氧乙烷是一种非特异性烷基化试剂,在一般温度下能迅速与许多重要的有机物质,包括氨基酸、蛋白质、核蛋白起化学反应(可作用于蛋白质的巯基、羟基、氨基和羧基,取代各基团上的活泼氢原子,生成一种烷基化的化合物),从而阻止微生物酶的许多正常化学反应,使微生物新陈代谢发生障碍而死亡。它还具有很强的穿透能力,可以穿透纸张、棉布、聚乙烯薄膜、玻璃纸、药片等,但不能穿透玻璃、金属等。环氧乙烷灭菌需要考虑的因素有浓度、温度、湿度、时间以及被灭菌材料中环氧乙烷的残留量。灭菌时一般采用的最小浓度为 450mg/L,但选用较高的浓度如 1000mg/L 则更好。温度多在 50~60℃,相对湿度必须控制在 30~40%。灭菌时间要依据使用的浓度、温度、相对湿度而定,在一般情况下,25℃时,灭菌 6~12h;50~60℃时,4h 可获得满意结果。

环氧乙烷由于穿透力强,消毒后必然会有部分残留在材料的表面,残留量随材料的不同而有些差别。其中天然橡胶、涤纶树脂上的残留量很多,聚氨酯、聚氯乙烯次之;聚乙烯、聚丙烯吸收最少。灭菌后须将吸收的环氧乙烷全部清除干净,否则会产生不良后果(关于材料吸附环氧乙烷后引起溶血性、细胞毒性、组织反应等的研究,已有多篇报道)。一般均需真空下脱除,或者置于空气中以消除之。具体放置时间依材料而定,例如聚氯乙烯灭菌后,要在室温下放置 7d,而聚乙烯放置 2d 即可,其他塑料大致介于两者之间。如果提高温度,则放置时间可大大

缩短。为了完全起见,有的国家规定必须放置 2 周后方可使用。

以环氧乙烷灭菌除了须考虑其残留量外,还须考虑可能生成的其他有毒杂质。环氧乙烷在有氯存在下会与氯反应生成氯乙醇,而氯乙醇的存在会引起细胞毒性、组织反应等不良影响,因此应进行控制。灭菌物品中还应将水滴除去,以阻止环氧乙烷与水生成乙二醇。

由于环氧乙烷的残留可能产生不良后果,各国都对灭菌后的医用制品中的环氧乙烷及其有关物质的量有所限制。根据文献介绍及临床经验,一般认为允许残留量不应大于 5ppm。

环氧乙烷灭菌时值得注意的另一问题是环氧乙烷是一种低沸点易燃化合物,在空气中的浓度超过 3% 时还可能引起爆炸,因此,在实际应用时经常采用环氧乙烷与惰性气体(二氧化碳和氟代烃)的混合物。

12.3. 辐照灭菌法

电离辐射能使微生物产生广泛的物理和生物效应。多数研究者认为其主要作用对象是细胞内的脱氧核糖核酸分子。灭菌剂量通常以 1g 被照射物质吸收 10 μJ (100erg) 能量为 10 $\mu\text{J/g}$ (1rad) 进行计量。

放射线辐照消毒一般采用 γ 射线,如放射性元素 ^{60}Co 或 ^{137}Cs 所辐射的射线;也有采用加速器中的高能电子者,但其穿透能力弱。使用较广的还是 ^{60}Co 辐射的 γ 射线,辐照剂量一般为 15J/g (1.5Mrad) 至 25J/g (2.5Mrad)。

辐照法消毒具有独特的优点,如:穿透力强、效果好,可以在材料或器具包装之后再行消毒,可以常温进行,不必考虑材料的耐热问题,消毒过程可以连续化自动化,可靠性高,大量生产(或成批进行)时经济效果好。

金属及无机材料耐辐射性能较好,高分子材料经辐照后,依据其化学结构的不同可能发生降解或交联。聚苯乙烯、聚烯烃共聚物(如:苯乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物)、聚酰胺、聚氨酯等材料可进行辐照灭菌,聚丙烯、聚四氟乙烯、丁基橡胶等材料不宜采用辐照灭菌。

由于技术科学的不断发展并向消毒和灭菌领域中渗透,相继出现了一些新的灭菌方法,如激光灭菌、超声协同灭菌、气体等离子体灭菌等,尽管它们还处于初级阶段,应用还不广泛。但从发展看,必将会成为一种具有潜在力的灭菌措施。

参考文献

- [1] 顾汉卿、徐国风主编,《生物医学材料学》,2 页,天津翻译出版公司,天津,1993 年。
- [2] 吴阶平、裘法祖主编,《黄家驷外科学》,第 5 版,554 页,人民卫生出版社,北京,1995 年。

- [3] 李宗明主编,《人工器官》,3页,人民卫生出版社,北京,1987年。
- [4a] 汪锡安、胡宁先、王庆生编译,《医用高分子》,2页,上海科学技术文献出版社,上海,1980年。
- [4b] 化学総説,(21),55~84(1978)。
- [4c] 日本高分子学会編著,“高分子材料便覧”,p.869,東京丸善,1993。
- [4d] 渥美和彦等,“医用高分子”,p.89,共立出版株式会社,東京,1988。
- [5] Snyder, A., Rosenberg, G., Weiss, W. et al., *ASAIO Abstr.*, **22**,9(1993)。
- [6] Tatsumi, E., Khanwilkar, P., Rowles, J. et al., *ASAIO Abstr.*, **22**,11(1993)。
- [7] Nakatani, T., Takano, H., Taenaka, Y. et al., “Current Status of Clinical Use of Pulsatile Ventricular Assist System in Japan”, in “Presentation—The IXth World Congress of The International Society for Artificial Organs”, p. 118, July 4~8, Amsterdam, the Netherlands, 1993。
- [8] Taenaka, Y., Masuzawa, T., Inoue, K. et al., *Artif. Organs*, **17**,477(1993)。
- [9] 山家智之等,人工臓器,**23**(3),545~550(1994)。
- [10] Yamazaki, K., Okamoto, E., Yamamoto, K., Mitamura, Y., Tanaka, T., Yozu, R., *Artif. Organs*, **16**, 297(1992)。
- [11] 阿部裕輔,鎮西恒雄,井街 宏等,人工臓器,**23**(5),1070~1076(1994)。
- [12] 仁田 新一,山家 智之,等,人工臓器,**23**(3),590~594(1994)。
- [13] 磯山 隆,井街 宏,鎮西恒雄等,人工臓器,**23**(1),60~64(1994)。
- [14] Misawa, Y., Hasegawa, T., Kato, M., *J. Thorac Cardiovasc Surg.*, **105**,168(1993)。
- [15] 川田哲嗣等,人工臓器,**22**,794(1993)。
- [16] Tu, R., Sung, H., Shen, S. et al., *Int. J. Artif. Organs* (Abstr.), 468(1993)。
- [17] 渡辺 直等,日外会誌,**90**,1513~1516(1989)。
- [18] Casabona, R., Paulis, R. D., Zattera, G. F. et al., *Ann. Thorac Surg.*, **54**,681(1992)。
- [19] Masters, R. G. et al., *J. Thorac Cardiovasc Surg.*, **101**, 81~89(1991)。
- [20] Grabenwoger, M., Grimm, M., Eybl, E. et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **26**,1231(1992)。
- [21] Kawachi, Y. et al., *J. Thorac Cardiovasc Surg.*, **104**,5~13(1992)。
- [22] 岡林健二等,日外会誌,**93**,639~645(1992)。
- [23] Pillai, R., Spriggs, D., Amaraseena, N. et al., *Ann. Thorac Surg.*, **56**(1),88~91(1993)。
- [24] Vrandeic, M. O., Gontijo, B., Fantini, F. A. et al., “XVI World Congress of Cardiovascular Surgery”, Abstract Volume, 38, Sept., Lisbon, 1993。
- [25] Konertz, W., Herrmann, M., Knauth, M. et al., *J. Thorac Cardiovasc Surg.*, **42**(1),36~39(1994)。
- [26] 仁科 健,岡林 均等,人工臓器,**23**,829(1994)。
- [27] 石川 巧,安達盛次,安藤太三等,人工臓器,**23**,814(1994)。
- [28] 赤羽紀武,氏家 久,大木隆生,桜井健司,佐佐木清文,北村篤義,人工臓器,**21**,1299~1301(1992)。
- [29] Okoshi, T., Chen, H., Soldani, G., Gallerti, P. M., Goddard, M., *ASAIO Abstracts*, 114(1992)。
- [30] Miwa, H., Matsuda, T., Kondo, K., Kira, K., Tani, T., Fukaya, Y., Morimoto, M., Iida, F., *ASAIO Abstracts*, 113(1992)。
- [31] Drury, J. K., Ashton, T. R., Cunningham, J. D., Maini, R., Pollock, J. G., *Ann. Vasc. Surg.*, **5**,542(1987)。
- [32] 江崎祐造,高野良仁,西原勝紀,高橋 誠,片倉健夫,人工臓器,**21**,268(1992)。
- [33] 富沢康子,野 色泰晴,大越隆文,小柳 仁,人工臓器,**21**,100(1992)。
- [34] Parodi, J. C., Palmaz, J. C., Barone, H. D., *Ann. Vasc. Surg.*, **5**,491(1991)。
- [35] Boudghene, F., Anidjar, S., Allaire, E. et al., *J. Vasc. Interv. Radiol.*, **4**,497(1993)。
- [36] Palmaz, J. C., *Am. J. Roentgenol.*, **160**,613(1993)。
- [37] Sato, S., Niu, S., Kanda, K. et al., *ASAIO Abstr.*, 114(1994)。
- [38] Phillips, S. J., Thornton, K., Barker, L. et al., *ASAIO J.*, **39**,M 204(1993)。
- [39] Zwischenberger, J. B., Nguyen, T. T., Upp, J. R. Jr. et al., *J. Thorac Cardiovasc Surg.*, **107**,838(1994)。
- [40] Menghini, A., Arnold, A., *Perfusion*, **9**,223(1994)。
- [41] Takatani, S., *Artif. Organs*, **17**,585(1993)。
- [42] Tao, W., Zwischenberger, J. B., Nguyen, T. T. et al., *Ann. Thorac Surg.*, **57**,1484(1994)。
- [43] Sueda, T., Fukunaga, S., Matsuura, Y. et al., *ASAIO J.*, **39**,923(1993)。
- [44] Plötz, F. B., Van Oeveren, W., Bartlett, R. H. et al., *J. Thorac Cardiovasc Surg.*, **105**,823(1993)。
- [45] Bennett, J. B., Hill, J. G., Long, W. B., *J. Extra-Corpor. Technol.*, **26**,79(1994)。
- [46] Nishida, H., Shibuya, M., Koyanagi, H. et al., *Artif. Organs*, **17**,906(1993)。
- [47] 北川博昭等,人工臓器,**21**,26(1992)。
- [48] Pearson, G. A. et al., *Br. J. Hosp. Med.*, **147**, 646(1992)。
- [49] 大貫恭正等,日胸疾会誌,**29**,165(1991)。
- [50] Rees, M. R. et al., *Lancet*, 340,513(1992)。
- [51] 滝浪 実等,人工臓器,**21**,727(1992)。
- [52] 赤城治彦等,人工臓器,**21**,792(1992)。
- [53] 森岡 享等,人工臓器,**21**,20(1992)。
- [54] 川原田修義等,人工臓器,**21**,778(1992)。
- [55] 道井洋史,人工臓器,**21**,789(1992)。

- [56] Anderson, H. L. et al., *Ann. Thorac Surg.*, **53**, 553 (1992).
- [57] 末田泰二郎等, 人工臓器, **21**, 796(1992).
- [58] 兼安秀人等, 人工臓器, **21**, 1360(1992).
- [59] 王质刚主编, 《血液净化学》, 73~143页, 北京科学技术出版社, 北京, 1993年。
- [60] 管德林、狄华编译, 《血液透析》, 52~97页, 北京科学技术出版社, 北京, 1990年。
- [61] 譚柱光编著, 《人工腎臟》, 85~98页, 金銘圖書有限公司, 台北, 1992年。
- [62] Tao, J. 等著, 王质刚等译, 《透析手册》, 中国矿业大学出版社, 北京, 1991年。
- [63] Miyata, T., Oda, O. P., Inagi, R., Araki, N., Yamada, N., Horiuchi, S., Taniguchi, N., Maeda, K., Kinoshita, Y., *J. Clin. Invest.*, **92**(3), 1243~1252(1993).
- [64] Miyata, T., Inagi, R., Sato, M., Yamada, N., Oda, O., Maeda, K., Seo, H., *J. Clin. Invest.*, **93**(2), 521~528(1994).
- [65] Akiba, T., Tachibana, K., Ozawa, K., Chida, Y., Ogasawara, H., Yoshiyama, N., Hoshino, M., Inada, T., Marumo, F., *ASAIO Transactions*, **38**, 326~330(1992).
- [66] 前田憲志, “わが国の透析療法の現況, 1993年12月31日現在”, 日本透析医学会統計調査委員会, 1994.
- [67] 猿橋 誠, 森田浩智, 佐佐木正富等, 人工臓器, **21**, 1025(1992).
- [68] 山崎英隆, 堀 和芳, 小出桂三等, 腎と透析(別冊), 81(1993).
- [69] 後田俊雄, 新倉秀雄, 城田俊英, 片倉正文, 中川成之輔, 透析会誌, **24**, 1130~1136(1991).
- [70] 金森直明, 衣笠えり子, 関口 高, 秋沢忠男, 越川昭三, 杉山隆之, 腎と透析, **28**, 965~969(1990).
- [71] 西井易穂, 腎と骨代謝, **5**, 341~350(1992).
- [72] Sussman, N. L., Gislason, G. T., Kelly, J. H., *Artif. Organs*, **18**, 390(1994).
- [73] 大竹喜雄, 平沢博之, 消化器科, **18**, 232(1994).
- [74] Ash, S. R., *ASAIO J.*, **40**, 80(1994).
- [75] Yoshida, M., Sekiyama, K., Inoue, K., *Artif. Organs*, **18**, 174(1994).
- [76] 柳 健一, 三好浩稔, 大島真雄, 人工臓器, **22**, 325(1993).
- [77] 鈴木雅之, 石橋治昭, 竹下和良等, 人工臓器, **23**, 459(1994).
- [78] 林 衆治, 折原 明, 横山逸男等, 人工臓器, **23**, 972(1994).
- [79] Yoshida, M., Sekiyama, K., Iwamura, Y. et al., *Dig. Dis. Sci.*, **38**, 469(1993).
- [80] Rozga, J., Williams, F., Ro, M. S. et al., *Hepatology*, **17**, 258(1993).
- [81] Rozga, J., Holzman, M. D., Ro, M. S. et al., *Ann. Surg.*, **217**, 502(1993).
- [82] Rozga, J., Podesta, L., LePage, E. et al., *Ann. Surg.*, **219**, 538(1994).
- [83] Matthew, H. W. T., Stefanovich, P. et al., *ASAIO Abstracts*, **23**, 11(1994).
- [84] Sussman, N. L., Kelly, J. H., *Artif. Organs*, **17**, 27(1993).
- [85] Chang, T. M. S., *ASAIO J.*, **38**, 128~130(1992).
- [86] Nyberg, S. L., Shatford, R. A., Peshwa, M. V. et al., *Bioeng.*, **41**, 194(1993).
- [87] 葛西真一, 沢 雅之, 富田一郎等, “第31回日本人工臓器学会大会予稿集”, p. 110, 東京, 日本, 1993.
- [88] 柳 健一, 大島真雄, 人工臓器, **20**, 162~166(1991).
- [89] 葛西真一, 平井修二, 稲垣光裕等, 人工臓器, **20**, 167~172(1991).
- [90] 三好浩稔, 柳 健一, 大川敬子等, 人工臓器, **23**, 479(1994).
- [91] 松下通明, 高橋 学, 今 裕史等, 人工臓器, **23**, 453(1994).
- [92] Selam, J., Charles, M. A., *Diabetes. Care*, **13**(9), 955~979(1990).
- [93] Aomatsu, Y., Iwata, H., Takagi, T. et al., *Transplant. Proc.*, **24**, 2922~2923(1992).
- [94] Updike, S. J., Shults, M. C., Rhodes, R. K. et al., *ASAIO J.*, **40**, 157~163(1994).
- [95] Iwata, H., Takagi, T., Kobayashi, K. et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**, 1201~1207(1994).
- [96] Weber, C., Ayres-Price, J., Costanzo, M. et al., *Transplant. Proc.*, **26**, 1116~1119(1994).
- [97] 橋口恭博, 榊田典治, 西田健朗等, 人工臓器, **22**, 1084~1089(1993).
- [98] 七里元亮, 糖尿病, **35**(Suppl. 1), 90(1992).
- [99] 梶原研一郎, 西田健朗, 橋口恭博等, 人工臓器, **21**(3), 1099~1103, (1992).
- [100] 日機装株式会社, “MODEL STG-22 人工肝臓. カタログ No. 464”, May, 1992.
- [101] 北野 茂, 片岡一則, 小山義之等, 人工臓器, **21**, 1328~1333, (1992).
- [102] 戴冠戎、卢世璧、张育成主编, 《人工关节的基础与临床研究》, 225~231页, 人民卫生出版社, 北京, 1993年。
- [103] Hedley, A. K., *Tech. Orthop.*, **2**, 41~54(1987).
- [104] Kavanagh, B. F., Fitzgerald, R. H. Jr., *J. Bone Joint Surg.*, **69-A**, 1144~1149(1987).
- [105] Geesink, R. G. T., *Clin. Orthop.*, **261**, 39~58(1990).
- [106] Bauer, T. W., Geesink, R. C. T., Zimmerman, R. et al., *J. Bone Joint Surg.*, **73-A**, 1439~1452(1991).
- [107] D'Antonio, J. A., Capello, W. N., Crothers, O. D. et al., *J. Bone Joint Surg.*, **74-A**, 995~1008(1992).
- [108] Ducheyne, P., Cuckler, J. M., *Clin. Orthop.*, **276**, 102(1992).
- [109] 藤沢 章, *FC Report*, **10**, 57(1992).
- [110] 奥村秀雄, 日整会誌, **65**, 976(1991).

- [111] Yoshizato, K., Taira, T., Yamamoto, N., Sasai, K., *Biomed. Res.*, **6**, 61 (1985).
- [112] Marks, M. G., Doillon, C., Silver, F. H., *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**, 683 (1991).
- [113] Koide, M., Osaki, K., Konishi, J. et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, **27**, 79~87 (1993).
- [114] Matsuda, K., Suzuki, S., Isshiki, N. et al., *Biomaterials*, **14**(13), 1030~1035 (1993).
- [115] Beumer, G. J., Van Blitterswijk, C. A., Poncc, M., *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**, 545~552 (1994).
- [116] Chanda, J., Rao, S. B., Mohanty, M. et al., *Biomaterials*, **15**, 68~70 (1994).
- [117] 吉川悦雄, 吉里勝利, 高分子加工, **40**, 244 (1991).
- [118] 丸口友子, 丸口幸也, 鈴木茂彦, 松田和也, 一色信彦, 日形会誌, **12**, 351 (1992).
- [119] 丸口友子, 丸口幸也, 鈴木茂彦, 松田和也, 一色信彦, 日形会誌 **12**, 73 (1992).
- [120] 中村元信, 盐谷信幸, 黒柳能光, 日本形成外科学会誌, **12**, 452~464 (1992).
- [121] 桑原広昌, 大浦武彦, 杉原平樹等, 基礎と臨床, **27**(12), 4958~4968 (1993).
- [122] 小野一郎, 郡司裕則, 須田和義等, “第19回日本熱傷学会抄録”, p. 92, 東京, 日本, 1993.
- [123] 窪田 俊, 人工臓器, **23**(3), 679~684 (1994).
- [124] 赤星隆幸, 日本の眼科, **63**, 1349~1356 (1992).
- [125] 赤星隆幸, 日本の眼科, **63**, 1471~1475 (1992).
- [126] 虞颂庭、翁铭庆主编, 《生物医学工程的基础与临床》, 317页, 天津科学技术出版社, 1988年。
- [127] 伊福部 達, 人工臓器, **23**, (6), 1129~1130 (1994).
- [128] Henry, L., Kris, N. 著, 陈慧英等译, 《高分子在临床各科的应用》, 269页, 人民卫生出版社, 1991年。
- [129] 同[1], 100~115页。
- [130] 同[4a], 43~48页。

rengong zhineng

人工智能 Artificial Intelligence

王树林 国家智能计算机研究开发中心

1. 概述.....	618	4.1. 基本概念.....	622
2. 人工智能的不同学派.....	618	4.2. 组成.....	622
3. 知识表示方法.....	618	4.3. 分类.....	622
3.1. 框架表示.....	619	4.4. 应用领域.....	622
3.2. 产生式表示.....	619	5. 人工智能的各个分支.....	623
3.3. 语义网络.....	620	5.1. 机器定理证明.....	623
3.4. 谓词演算.....	620	5.2. 机器学习.....	624
3.4.1. 命题逻辑.....	620	5.3. 人工神经网络.....	624
3.4.2. 命题演算.....	621	5.4. 虚拟现实.....	625
3.4.3. 一阶谓词逻辑.....	621	5.5. 其他重要分支及研究课题.....	626
3.4.4. 变形规则(推理规则).....	621	6. 人工智能在化学、化工中的应用.....	626
4. 专家系统.....	622	基本参考文献.....	627

人工智能是由美国数学家 John McCarthy 于 1956 年在美国 Dartmouth 大学召开的一次学术会议上提出的,这个会是建立人工智能学科的里程碑。之后, J. McCarthy 又觉得“机器智能”更妥。

回顾人工智能的学术思想的渊源,可以追溯久远,中国的老子(公元前 571~481 年)阐述真理与名相的关系,希腊学者 Aristotle(公元前 384~322 年)最早研究了三段论逻辑学, G. Von Leibnitz(1646~1716 年)从《易经》的八卦转换为二进制,并研制了算术机, F. Bacon(1561~1626)总结了科学方法,并提出归纳法。还有数理逻辑家 K. Gödel 的不完全性定理, A. Turing(1912~1954)的图林机, G. Boole(1815~1864)的布尔代数, N. Wiener 的控制论, W. C. McCulloch 及 W. Pitts 的人工神经元 M-P 模型, C. Shannon 的信息论, C. Babbage 的分析机, ENIAC 第一台电子计算机及 Von Neumann 的存储程序计算机等。

历史上人工智能比较重要的事件有:

1953、1954 年由美国、前苏联开展了机器翻译的研究,基于词对词的对应方案,并公开了他们的实验。

1956 年 A. Newell、H. A. Simon 研制的“Logic Theorist”证明了《数学原理》中的 38 条定理。

1956 年 A. L. Samuel 编制了具有学习功能的跳棋程序,可以通过实践总结经验,在 1962 年战胜了美国跳棋大师。

1958 年王浩在 IBM704 上自动证明了《数学原理》全部命题演算定理。

1957 年 A. Newell, J. C. Shaw, H. A. Simon 研究 GPS(通用问题解决器),在人工智能界产生较大的影响。

1958 年 J. McCarthy 提出人工智能语言 LISP。

1965 年 J. A. Robinson 提出归结法。

1968 年 E. A. Feigenbaum 研制 DENDRAL 有机物质谱谱图解析专家系统,进入知识处理发展时期。

1972 年 T. Winograd 发表了 SHRDLV 自然语言理解系统。

1971 年法国马赛大学发表了以逻辑为基础的 PROLOG 语言。

1979 年日本提出研制“第五代计算机”,美国、欧洲等国制订了发展与人工智能有关的计划,中国 1986 年开始实行高科技计划,其中包括发展人工智能课题。

人工智能已在医学、计算机辅助设计、地质、石油、化学、化工、生物、排水、环境、教学、金融、贸易、维

修、商业、农业、管理、军事等领域中得到应用。基于产生式系统、人工神经网络、Fuzzy 的芯片已成为商品,许多人工智能软件、开发工具与应用软件和系统软件结合起来,发挥重要的作用。

1. 概述

研究将人类的智能活动机械化并设计制造出脱离人们的装置来模拟人类的智能活动,是人们很早就有的想法,当电子计算机出现以后,利用机器来模拟人的智能行为、设计和制造部分类似于人脑的智能机形成了人工智能的主要研究内容。

大脑是宇宙中具有最复杂结构的组织,涉及神经心理学、神经生物学、神经外科学、生物物理学、神经内分泌学、神经病学、神经解剖学、生物电子学、大脑电生理学、神经元学、大脑发育学、思维生理学等。从人工智能观点看,不能等待将人类智能机理弄清之后再研制类似它的设备,而是在现实的条件下,探索它的部分相应物或模拟部分行为,以解决现存的难题,达到减轻智力劳动的目标。用人工智能方法求解的问题是有点特点的,例如:尚不能用算法描述的;计算量达到 NP 完全复杂性,任何计算机都无法在可容许时间内完成;受到解题的时间、空间的限制;来自不精确的数据、信息;数据缺省、不完全;知识不完全;实时性但计算量又非常大,用常规方法无法完成的;基于经验、技艺知识的以及其他用计算机科学、技术方法难以凑效的难题。希望用人工智能方法求得满意解或近似解。近十几年来,人工智能越来越注意解决所面临的急需解决的重大问题,突出了它的应用特色,人工智能作为一门应用科学,在人们的实践活动中产生重大的影响。

人工智能汇集了认知科学、心理学、计算机科学、近代语言学、科学方法论、系统论、控制论、信息论、仿生学、数理逻辑、数学、教育学、创造学及神经科学,吸收有益的概念、方法、理论、技术使人工智能得到发展,现已发展成为一个多分支的学科,其中有:专家系与知识工程、机器学习、自然语言理解、分布式人工智能、人工神经网络、虚拟现实、人工智能语言、遗传算法、机器人学、机器定理证明、机器翻译、模式识别、推理技术、智能计算机、知识表示与知识获取、机器发现、知识库与智能数据库等。

2. 人工智能的不同学派

A. Newell 和 H. A. Simon 是心理学派的创始人,认为研究人类认知心理活动,建立起信息处理模型,外部世界通过物理符号系统描述,相信这个运算机制能够刻画外部世界。将认知科学与计算机科学结合起来,发展了通用问题解决器及通用智能开发工具 OPS 及 SOAR 系统。

N. J. Nilsson 主张一切人工智能的研究应该在一个类似于逻辑形式框架内进行。实际上人工智能问题超出了逻辑的范畴。J. McCarthy 等在非单调逻辑的研究及非标准现代逻辑,如模态逻辑、归纳逻辑、概率逻辑、模糊逻辑等成为研究人工智能的方法。

E. A. Feigenbaum、D. B. Lenat 提倡知识学派,认为人工智能主要解决知识处理问题,通过建立专家系统、知识工程工具及各种知识库达到减轻人类的智能劳动。Lenat 正在研制建立 100 万框架的知识库达到更丰富的知识目标, CYC 成为这一实验场所。

R. A. Brooks 认为人类智能太复杂,近期内无法弄清知识之间的关系。他认为知识表示是研究人工智能的障碍,主张从低级进化到高级,利用分层的电路实现了具有识别路障的 Creature,可以不断地提高 Creature 的智能程度。他发表了“设有表示的智能”论文。

R. C. Schank 认为人工智能具有 10 项特征:表示性、编码、推理、控制组合爆炸、存储组织存取、预测与复原、动态修改与学习、泛化、在理解范围内建立问题及解释、创造性等。他认为人工智能是动态的预科学,今天属于人工智能,一经找到解法,就不再属于了。

由 W. C. McCulloch 和 W. Pitts 提出的人工神经元 H-P 模型, D. O. Hebb 的学习算法及 Rumelhart PDP 模型。这一学派称为联结主义 (Connectionist),主张从人工神经网络、并行组织及其计算——主要是非线性动力学方程来研究人工智能。用软件、硬件模拟的方法及计算的方法实现学习、识别、联想、推理、数学计算并解决十分复杂的智能问题。

3. 知识表示方法

人类的一切创造都凝结着知识。人类的知识主要表现为自然记载形式,自然语言及方言已有 5651 种,除了自然语言还有多种变形、描述专门对象的语言,如:算法语言、逻辑符号系统、数学语言、化学语言、图形图象描述语言、密码、乐谱、舞谱、剖面资料等,各种表述语言及内容不断地丰富和改进,同时还在创造新的语言。除了这些显式的语言外,还有存在人类头脑中的知识、经验、技艺、思维、联想等。所谓“不可言传的”知识,这些知识技艺的教育和传授,往往不见诸文字。

计算机出现后,解决了数学公式的表达方法,之后又研究程序编制的输入方法,并发展为数值分析、程序设计、编译系统、管理程序、操作系统、数理逻辑的命题演算、谓词演算等,自然语言输入、机器翻译、自然语言理解推动了在计算机上处理自然语言的各种问题,出现了计算语言学。由于专家系统渗透到各个领域,促进开发各个领域专家系统的研制与应用。因此,从广义上讲,在计算机上处理人类知识的研究与开发,成为这个时期的重要特征。知识如何输入到计算机中去,如何书写、表达,在计

算机内如何运行,各个层次的表现都属于知识处理研究的内容。表达方法还与计算机及系统软件的发展有关。

在人工智能中所说的知识表示习惯上将大约 10 多种方法作为讨论内容,其中主要的有:框架、产生式系统、谓词演算、脚本、语义网络、状态矩阵表示、直接表示、语义原语等。将 LISP 语言、PROLOG 语言等人工智能语言另外讨论,专家系统开发工具,知识工程语言是建立在知识表示基础上的。

任何一种知识表示都具有描述、说明能力以及推理、运算或变换能力。知识表示形式不同。不同的表示适用于不同的场合。例如,描述结构强的对象用框架,在建筑领域,一幢楼房包括天花板、门、窗、地板、墙、楼梯、走廊、用框架表示比较好。又如:诊断疾病时,在什么条件下可能得了什么病,用产生式系统比较好。对于自然语言句子的分析和理解用语义网络比较好。限于篇幅本节只介绍几种知识表示。

3.1. 框架表示

框架是一分层次的数据结构,顶层为框架名,第二层称为槽,第三层称为侧面等,每一层都有固定的数据结构。这是一种习惯的叫法,层次名可以由用户定义,层次数也不限。子层可以是另外定义的框架,数据结构项可以赋值,可以是过程名或计算公式,也可以指向另外的知识表示。框架一般用于描述固定的概念、对象,比数据库更灵活。

```
( (框架名) ( (槽 1) ( (侧面 1) ( (值 1))
                                     ( (值 2))
                               )      :
      ( (侧面 2) ( (值 1))
        )      :
      )
( (槽 2) ( (侧面 1) ( (值 1))
            )      :
      )
)
```

举例: (教员 (教员 1 (姓名:王 -)
 (性别:男)
 (年龄:30)
 (教育背景:硕士)
 (工作:数学系秘书)
 (地址:燕京大学)
 (电话:012595578)
)
 (教员 2
)
)

框架的槽也可以看成一个框架,任何一层都可以分为若干下层。相互联系的框架之间可以组成一个网络,在

其他程序或知识表示控制下工作。组成一个框架网络。框架设计日益与面向对象的研究结合起来。

3.2. 产生式表示

描述一个事件的出现导致另一事件的产生,用符号方法表示为:

if A then B 或
 $A \rightarrow B$

其中 A 称为前件, B 称为后件。 \rightarrow 表示由于 A 为真导致 B 为真。这种表示方法称为产生式表示,用来描述动态的推理行为。

产生式表示来源于 Post 系统,1965 年 A. Newell 和 H. A. Simon 用于建立认知模型,之后, E. A. Feigenbaum 用于建立 DENDRAL 专家系统,这种表示已广泛在人工智能中所采用。

举例来说,如果 a、b 为字母,有规则 $a \rightarrow ab$, 则有下列关系:

$$abab \Rightarrow ab^2ab \Rightarrow ab^2ab^2 \Rightarrow ab^3ab^2 \Rightarrow \dots$$

如果有规则 $ab \rightarrow b$, 则

$$a^3bab^4 \Rightarrow a^2bab^4 \Rightarrow abab^4 \Rightarrow bab^4 \Rightarrow b^5$$

当描述事实时,前件可以省略,如:

\rightarrow 孔子是中国人

为了表示各种知识,对前、后件的符号串给予不同的定义,赋予不同的意义。例如:允许前件有多个项,每项是字符串、带变量的字符串、三元组(对象、属性、值)、命题、一阶谓词、数学公式等。允许用联结词 \wedge , \vee 组成项的组合公式。后件一般只有一项,表示结论或操作。在实际应用中,项还可表示图形、图象、数组、矩阵、分子结构等。

为了解题需要,一个论域需用一组产生式刻画因果关系,组成一个系统,称为产生式系统。用符号串表示概念、事实、事件,用产生式描述规则、规律、经验律、公理。前件表述原因,后件表述结论。产生式是产生式系统的最小知识单位。

举例如下:

```
if (动物有翅膀)  $\wedge$ 
   (动物会飞)  $\wedge$ 
   (动物有两条细腿)
then 动物是鸟      CF=85
```

严格地说,一个产生式系统由 3 个部分组成:一组产生式,一个综合数据库,一个控制系统(也叫推理机)。

综合数据库包含所要解决问题的初始数据、目标数据以及产生式执行后可能改变的用来描述中间运行状态的数据。

控制系统的运行表现为激活一串规则,并执行这些规则,每一条规则的激活条件,由综合数据库决定,执行规则又改变综合数据库,以决定下一条规则的匹配条件,

直到满足结束条件为止。这个过程称为推理。推理分为向前推理和向后推理。当已知定义、定理推论出新的定理时是向前推理。当验证一个目标是真还是假时为向后推理，如诊断疾病、勘探。

当有多个产生式均满足匹配条件时，这时要选择一条规则激活并执行它，解决这个问题叫冲突消解。解决冲突消解是否合理，直接影响问题的解及计算的效率。

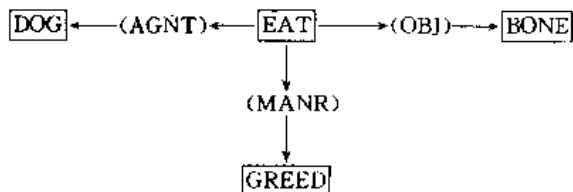
采用产生式表示的著名的专家系统有 DENDRAL，它是有机化学物质谱图解析专家系统；MYCIN 是诊断和治疗细菌感染疾病的专家系统；PROSPECTOR 是勘探金属矿的专家系统。

产生式表示有许多优点，如：模块性，增加、删除产生式很方便，易维护、管理。形式清晰、直观，接近人的思维，容易实现人机对话。存在缺点是：一致性问题及知识获取问题。调试也有些困难。产生式是用途很广泛的知识表示之一。

3.3. 语义网络

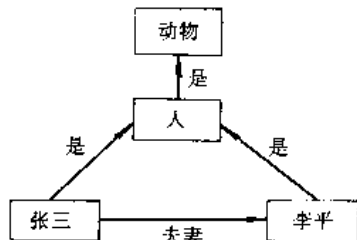
第一个实现语义网络的是剑桥大学的 Masterman 于 50 年代末用于机器翻译，设计了 100 个语义原语，用这些原语组合成众多的具有意义的对象。这种设计思想的目标是实现一种中间语言，由原语组成的语言，自然语言用这种中间语言较容易地表示，从而达到多对多的机器翻译。从历史上看用语义网络表示与分析自然语言是一种强有力的工具。M. Quillian 首先作为知识表示来研究。90 年代以来，语义网络已成为一种具有竞争力的知识表示，与谓词演算、框架结构等同等重要。

语义网络是由结点和弧两部分组成、用结点描述事物、概念；弧表示两者之间的关系。下面是 Schank 早期的提出的关系图。用图：



描述句子：A dog is greedily eating a bone.

用语义网络描述更广泛的对象，如：



动物、人、张三、李平是结点；是、夫妻为弧。弧连接两个对象，表示两者之间的关系。用式子可以写为：

是 (人, 动物)

是 (张三, 人)

是 (李平, 人)

夫妻 (张三, 李平)

语义网络可能十分复杂，建立一个庞大的知识库，那时如何搜索到所需要的结点和关系成为一个执行运算效率高低的问题。它的“联想”功能强，可以将所能连接的关系都表示出来。它主要是一种静态的描述方法，对于不确定的关系，具有可信度的推理，对象之间不仅是二元关系而是更复杂的关系时，语义网络有一定局限性。

3.4. 谓词演算

形式逻辑的研究始于希腊的 Aristotle，是研究人类思维的形式和规律。主要的成就是三段论。现代逻辑是在形式逻辑基础上发展起来，G. Von Leibnitz, G. Boole, C. S. Peirce, O. H. Mitchell, B. Russell, E. Schröder, L. Löwenheim, Th. Skolem, G. Cantor, K. Gödel, A. Turing, A. Church, J. Herbrand, G. Frege, D. Hilbert 等对此做出了重大的贡献。

3.4.1. 命题逻辑

命题是表达思想的，用字母 p, q, r 来表示，可以表示真命题，也可以表示假命题。命题逻辑则是命题通过联结词组成新的命题的演变。命题举例：

数学是自然科学

小李是博士

3 大于 5

命题通过联结词组成新的命题，常用的联结词有：

① 非 记作 \neg ，如 $\neg p$ ，即当 p 为真时， $\neg p$ 为假；当 p 为假时， $\neg p$ 为真。

② 合取 记作 \wedge ，如 $p \wedge q$ ，当 p, q 同时为真时，则 $p \wedge q$ 为真；否则 $p \wedge q$ 为假。

③ 析取 记作 \vee ，如 $p \vee q$ ，仅当 p 或 q 至少有一个为真时， $p \vee q$ 为真；否则为假。

④ 蕴含 记作 \rightarrow ，如 $p \rightarrow q$ ，如果 p 则 q 。 $p \rightarrow q$ 为假，当且仅当 p 为真时， q 为假。

⑤ 等价 记作 \leftrightarrow ，如 $p \leftrightarrow q$ ，当且仅当 p, q 同时为真或者同时为假。

如果用 t 表示真， f 表示假，根据上述联结词定义有下列真值表：

p	q	$\neg p$	$p \wedge q$	$p \vee q$	$p \rightarrow q$	$p \leftrightarrow q$
f	f	t	f	f	t	t
f	t	t	f	t	t	f
t	f	f	f	t	f	f
t	t	f	t	t	t	t

命题取的真、假值称为真值函项。如果一个命题包含 n 个变项 (如 p, q 就是 2 个变项)，则不同的真值函项有

2^{2^n} 个。不同的真值函数可以分为3大类:常真的,如 $p \vee \neg p$;常假的,如 $p \wedge \neg p$;有时真有时假的(如上表所列)。常真的真值函数的形式称为重言式。

3.4.2. 命题演算

从若干公理(不证自明)出发,根据演绎法推导出来一些定理,这种演绎体系称为公理系统。欧几里德几何学经过 Hilbert 阐述就是一个公理系统。命题演算就是命题逻辑的重言式所组成的公理系统。

一个公理系统限定了对象论域,对于其中关系的解释与具体论域有关。如果进一步把公理系统完全形式化,即只讲符号、公式及其变换规则,而不涉及任何具体的论域,这样的系统称为形式系统,命题演算就是形式系统。一个形式系统包括:各种符号、字母;形式规则;公理;变形规则。命题演算都作了规定,例如,公理为:

- ① $((p \vee p) \rightarrow p)$
- ② $(p \rightarrow (p \vee q))$
- ③ $((p \vee q) \rightarrow (q \vee p))$
- ④ $((q \rightarrow r) \rightarrow ((p \vee q) \rightarrow (p \vee r)))$

可以推演出许多命题公式。详细介绍请见基本参考文献。

3.4.3. 一阶谓词逻辑

在命题演算中是区分主词和谓词的,例如,鸟会飞。鸟是主词,会飞是谓词。这句话的含义是指任何的鸟都会飞,如果海鸥是鸟,则海鸥会飞。这个过程考虑了一般与个别,全称与存在。总结出它们的形式结构和规律,称为谓词逻辑,表示全称和存在的词称为量词,将谓词逻辑和规律组成一个形式化的公理系统就是谓词演算。一般不用命题变项和谓词变项,称为一阶谓词逻辑。主要基本概念有:

- ① 个体词 用 x, y, z 等表示所论述的对象
- ② 谓词 个体词所指对象的性质,或对象之间的关系,表示从个体域到真、假值的映射,用 P, Q, R 表示。
- ③ 函数 表示从一个个体域到另一个个体域的映射,用 f, g 表示。
- ④ 量词 有存在量词,用 \exists 表示;全称量词,用 \forall 表示。如:
 $\forall xP(x)$ 或 $(\forall x)P(x)$
 $\exists xP(x)$ 或 $(\exists x)P(x)$
- ⑤ 联结词 与命题演算的联结词相同,有: $\neg, \wedge, \vee, \rightarrow, \leftrightarrow$ 。

一阶谓词逻辑合式公式(符合形成规则的符号序列称为合式公式或公式)是递归定义的,下面举出一种:

- ① 命题常项、命题变项和 一谓词后继为一对括号,其内是用逗号分开的个体变项者为合式公式,如 $p(x, y, z)$ 。
- ② 如 A 是合式公式,则 $\neg A$ 是合式公式。

③ 如 A, B 是合式公式,而 x 是 A, B 中同为约束变项或同为自由变项,则 $A \wedge B, A \vee B, A \rightarrow B, A \leftrightarrow B$ 也是合式公式。

④ 如 A 是合式公式, x 在 A 中是自由变项,则 $(\forall x)A, (\exists x)A$ 也是合式公式。

⑤ 只有适合以上4条的才是合式公式。

(注:设谓词 $p(x, y)$,如果有:

$\exists xp(x, y), \forall xp(x, y)$

x 在谓词 $p(x, y)$ 中,当量词取值时受到约束,称为 x 为约束变项;而 y 与取值无关,称为 y 为自由变项。)

一阶谓词逻辑作为一个形式系统,定义:

- ① $(A \rightarrow B)$ 定义为 $\neg(\neg A \vee B)$;
- ② $(A \wedge B)$ 定义为 $\neg(\neg A \vee \neg B)$;
- ③ $(A \leftrightarrow B)$ 定义为 $(A \rightarrow B) \wedge (B \rightarrow A)$ 。

公理如下:

- ① $(p \vee p) \rightarrow p$;
- ② $p \rightarrow (p \vee q)$;
- ③ $(p \vee q) \rightarrow (q \vee p)$;
- ④ $(q \rightarrow r) \rightarrow ((p \vee q) \rightarrow (p \vee r))$;
- ⑤ $(\forall x) F(x) \rightarrow F(y)$

如果一切个体都是 F ,则某一特定个体也是 F ;

⑥ $F(y) \rightarrow (\exists x) F(x)$

如果某一特定个体 y 是 F ,则存在一个个体 x 是 F 。

3.4.4. 变形规则(推理规则)

(1) 代入规则的原则 对于一个合式公式作代入,其结果必须是合式公式;从普遍有效的公式出发,代入的结果必须是有效的。

对于普遍有效的谓词公式中出现变项可以用命题公式代入,结果仍是普遍有效的。

(2) 在谓词公式中,任何部分都可用其等值公式置换。

(3) 分离规则

已知 $A \rightarrow B$ 及 A ,则有 B 。

(4) 条件证明规则

$((A_1 \wedge A_2) \rightarrow B) \leftrightarrow (A_1 \rightarrow (A_2 \rightarrow B))$

(5) 量词规则,下述式子为永真式。

全称量词消去: $(\forall x)A(x) \rightarrow A(y)$

全称量词引入: $A(y) \rightarrow (\forall x)A(x)$

存在量词消去: $(\exists x)A(x) \rightarrow A(c)$

存在量词引入: $A(c) \rightarrow (\exists x)A(x)$

$(\forall x)(A(x) \rightarrow B(x)) \rightarrow ((\forall x)A(x) \rightarrow (\forall x)B(x))$

$(\forall x)(A(x) \rightarrow B(x)) \rightarrow ((\exists x)A(x) \rightarrow (\exists x)B(x))$

$(\forall x)(\forall y)A(x, y) \rightarrow (\exists y)(\forall x)A(x, y)$

$(\exists x)(\forall y)A(x, y) \rightarrow (\forall y)(\exists x)A(x, y)$

$(\forall x)(\exists y)A(x, y) \rightarrow (\exists x)(\exists y)A(x, y)$

$(\exists x)(\exists y)A(x, y) \rightarrow (\exists y)(\exists x)A(x, y)$

谓词演算是自然语言的简化,用严格地形式语言表述,是人工智能中一种重要的知识表示方法,有广泛的用途,已研制出不少工具,用 LISP、C、PROLOG 等语言书写。

4. 专家系统

从 1965 年开始由美国斯坦福 (Stanford) 大学的 E. A. Feigenbaum 研制的有机化合物质谱图解析专家系统 DENDRAL, 到 1968 年基本完成, 算法规则由 J. Lederberg 提供, 经 50 余人的努力达到实用水平, 从此开创了专家系统研究的新学科, 标志着人工智能发展的新转折。从研究方法上改变了从抽象模型出发, 转向重视人类的知识和经验, 去解决具体的智能难题。模拟人类专家解决问题的过程, 提出启发式程序设计, 建立以知识库为核心设计思想的专家系统。引起人工智能界的注意, 从此在广泛的领域里探讨研制各类专家系统, 使人们逐步了解从知识处理观点理解人工智能, 将人工智能的发展与解决实际问题结合起来, 已取得一些社会的和经济的效益。

4.1. 基本概念

专家系统是为了解决具有专家级的适当规模的问题, 采取一定的推理策略, 选取合适的知识表示, 建立具备相当丰富和权威性的知识库, 具备知识输入、知识获取机制, 改进解题能力, 能得到问题的解 (包括满意解) 的计算机系统。

专家系统与传统程序不同之处, 在于它解决的问题往往不具有精确的描述解题算法, 或具有不精确、不完全的输入数据; 计算量太大在计算机上无法完成的 (如 NP 完全问题); 知识不精确、不完全; 实时性强, 计算量大, 无法在限定的时间内完成; 仅仅提供解题的事例, 尚未完全地总结出来一般的规则; 推理过程十分复杂, 规则库本身非常庞大等。许多问题是国民经济、军事、科技急需解决的问题, 而用传统的算法尚不能很好解决的那些问题, 开展研制专家系统, 已经取得了很好的成绩。

有无知识库成为专家系统与其他程序区别的一个标志。知识库技术的基础是知识表示, 即对知识的描述结构, 不同的知识表示, 所建立起的知识库结构也不同。例如, 采用基于产生式表示的知识库或基于框架结构表示的知识库。由于需要解决的问题非常复杂, 采用一种知识表示尚不够用, 需要采用多种知识表示, 故具有多种知识表示的综合型的知识库更实用。

推理策略是指向前推理、向后推理或向前向后两种推理的结合。在初等几何中, 已知定义和定理推出新的定理是向前推理。诊断某种病, 已经事先定好目标, 收集数据或证据, 达到肯定或否定的结论是向后推理。在专家系统, 人工智能的推理概念不仅包括逻辑推理 (命题推理、

谓词推理), 还包括: 产生式推理、不确定性推理、概率推理、模糊推理、归纳推理、默认推理等。

知识获取问题成为专家系统、知识处理的瓶颈。这里系指自动知识获取, 即如何获取知识的启发式还没有研究清楚, 往往专家解决经验、技艺类的问题与具体问题密切地连在一起, 尚缺乏总结明确的规则或规律。知识获取与机器学习成为人工智能、专家系统中的一个重要的分支。有人把知识获取理解为知识输入的形式或工具, 在已有的规则前提下, 提供适当的接口, 如化学分子结构的输入、数学公式的输入等, 这类接口不属于瓶颈难题。

4.2. 组成

(1) 知识库 基于一种或几种知识表示建立起来的知识库, 存放领域知识, 也包括控制运用知识的知识。

(2) 知识获取机制 知识输入 (包括有关的数据、信息输入) 转换成为知识库形式, 并写入知识库中; 自然语言接口; 图形、图象接口; 学习机制。

(3) 用户界面 用户与专家系统的接口, 保证方便地操作、启动运行、咨询、控制输入、输出。

(4) 推理机 选择知识库中的规则, 执行规则, 记录执行完规则的运行状态。由推理策略规定推理的方式, 选择规则是由黑板记录的运行状态决定。推理机与知识库分离设计是很重要的, 推理机不因为知识库的增减而改变。

(5) 黑板 记录每个推理步的运行状态, 由推理机根据运行状态, 选择下一条规则。

(6) 控制器 是控制整个系统正常运行的机构, 一般采用发送、接收信息方式处理。

(7) 解释器 供人们了解系统运行的情况, 记录每个推理步的根据与结论, 当人们需要咨询时, 它以用户熟悉的方式告诉用户。解释的内容仅限于知识库已有的内容。

4.3. 分类

从功能角度可以分为解释、预测、设计、规划、教育、控制等。

从设计结构观点可以分为演绎型、经验型、工程型、操作型、探索型、工具型、咨询型等。

从应用领域划分, 如医学、农业等。

专家系统的研制步骤分为: ①调查、认识阶段; ②概念化阶段; ③形式化阶段; ④设计实现阶段; ⑤测试阶段; ⑥试运用阶段; ⑦实用阶段等。

采用专家系统开发工具进行设计可以大大缩短专家系统的研制周期。

4.4. 应用领域

世界范围内已研制成功数千个专家系统, 并在下列

领域得到应用。

(1) 工业方面 工程设计、医疗诊断、故障诊断与维修、CAD/CAM、机器人、计算机视觉、过程控制、调度及生产管理、能源管理、质量控制、石油勘探、金属矿勘探、化工设计、电子产品设计、给水排水、环境、分子结构解析等。

(2) 商业方面 银行服务、管理与决策支持、金融计划、金融服务、市场管理、保险、购物咨询服务、远程信息通讯等。

(3) 计算机方面 计算机系统配置、计算机维护、VLSI 设计、软件辅助设计、数据库管理系统、自动程序辅助设计、用户咨询服务等。

(4) 其他职业领域及典型系统 如化学、教育、培训、法律、天气预报、出版编辑、农业、数学、科学实验、军用、空间、运输、生物；辅助规划实验、有机物合成、测井解释、辅助销售、分析战略、遗传因子拼接、咨询、风险评价、跟踪舰艇、规划、科学经验律的发现、数学概念的形成与发现、美学、书法、花布图案设计、计算机戏剧、作曲等。

以著名的 DENDRAL 专家系统举例如下。

DENDRAL 是美国斯坦福大学人工智能识别谱图小组研制的，它是启发式方法在经验科学中的首次应用。从人工智能研究通用问题求解转向解决实际问题的转变，诞生了专家系统这个新的分支学科。DENDRAL 系统是模拟化学家的工作过程，收集大量专家解析时所使用的知识和经验，对未知有机物的质谱数据进行解析，从而得出未知物的合理结构式。

DENDRAL 是从 Lederberg 的一个生成算法入手，该算法能根据已知的分子式，产生出所有可能的分子结构，通过化简可能的候选结构集合来完成结构解析任务，所使用的启发式方法建立在判断知识和具体化学知识基础之上。

DENDRAL 采用产生式表示，具有丰富的知识，结构合理，达到了很高的性能，已在化学实际工作中发挥作用。

DENDRAL 主要由两个子系统组成：Heuristic DENDRAL 及 Meta-DENDRAL。

Heuristic DENDRAL 含有大量的质谱知识和其他有关的化学知识，它以未知化学物的谱图实验数据和分子式为输入，产生一组有序的可以解释这些质谱数据的合理的化学结构集合，具体执行解析任务。

Meta-DENDRAL 接收已知化合物的质谱图和结构组成的有序对作为输入，设法推断出可供 Heuristic DENDRAL 解释新的质谱数据时所使用的具体质谱知识。Meta-DENDRAL 是一个学习系统。

还有一个模块叫 CONGEN，它是为了便于系统与用户交互而提供一系列命令，供用户使用。命令如 DEFINE

(定义约束)、RING (说明环)、CHAIN (说明链)、AT-NAME (改变原子名)、LINK (修改环和链)、ATOMFV (限制单价原子数目)、HRANGE (某原子链接 H 数的范围)、DRAW NUMBERED (按编号绘超原子或子结构)、DRAW ATNAMED (按原子名显示超原子或子结构)、SHOW (按表显示超原子或子结构) 等。CONGEN 程序在可能的化学结构空间中用启发式方法进行搜索，而且允许用户定义 4 类约束条件(子结构约束，环约束，质子约束，异戊二烯约束)，然后根据这些约束，产生所需的同分异构体。

DENDRAL 系统使用的知识包括基本化学知识、化学图知识、化学稳定性知识、质谱知识、专家经验知识等，由专家系统将这些知识组织起来，达到 DENDRAL 求解的目标。举例来说，化学图知识有以下各类：原子类型(C, H, N, O 等)、每个原子类型的价、每个原子的原子量、键的类型、如何发现拓朴对称、从分子计算不饱和度、得出分子结构的平面图、产生所有的同分异构体、产生所有的立体同分异构体、发现环和任意复杂的子图、在一个图的集合中找出最大的共同子图、同所有可能的方式对图的结点和边进行标号，同时考虑对称性、模拟具体的化学变化如合成反应等。

DENDRAL 用 INTERLISP 语言在 DEC 公司的机器上实现。DENDRAL 为化学、化工领域提供高水平的实用系统，创立了专家系统设计方法，成为专家系统发展的里程碑。

5. 人工智能的各个分支

5.1. 机器定理证明

最早的机器定理证明的研究始于 D. Hilbert 的《几何基础》，将几何学作为一个公理系统，用有限个公理，经过有限次的构造步骤，形式地叙述达到定理的证明。机器定理证明是在计算机上实现定理证明。它是人工智能的一个分支。

(1) 自然推导法 仿照数学家证明定理的过程，将人想出的方法教给计算机来实现，这种实现除了在个别课题取得结果外，由于很难描述思路，实现很困难。

(2) 启发式方法 A. Newell、J. C. Shaw 及 H. Simon 从 1950 年起就开始研究机器定理证明，1956 年发表的“逻辑理论家”(LT)程序，证明了 Whitehead & Russell 的《数学原理》一书的几十个重要定理，1958 年发表了“用启发式解决问题”文章，1957 年发表了“通用问题解决器”(GPS)，成功地解决一些逻辑课题、平面几何证明。通过启发式减少搜索规则空间，判别目标与当前解题状况之间的“距离”决定下一步的推理。GPS 尚不能解决通用的问题。在 1960 年 Slagle 用启发式方法求解不定积分，70 年的 MACSYMA 可以处理微分、积分、化简

表达式,证明有关的定理。

(3) Wu 方法 由吴文俊提出,将几何问题代数化及坐标化,计算代数关系式,找到了快速的判定方法并在计算上实现。Wu 方法解决了非常困难的定理证明。

(4) 机械证明方法 1959年由王浩提出 他在 IBM704 上实现了上述的《数学原理》一书的 350 个定理。

(5) “归结法” 1965年由 J. Robinson 提出,推动了机器定理的发展。

(6) 1976年 W. Haken 及 K. Appel 用计算机证明了四色猜想,生成了约 2000 个可归约构型不可免集,是人工很难做到的。

由于机器定理证明是一个很困难的问题,除了上述方法外,还出现计算机辅助定理证明软件工具、机器定理证明教学演示软件、分学科的机器定理证明专家系统等研究成果。

5.2. 机器学习

是人工智能中蓬勃发展的分支。模拟社会和生物的进化、适应性和人类的学习功能是人工智能中一个重要课题。很难给学习下一个确切的定义。H. Simon 认为,一个解题系统,在解题和运行中进行调节和适应,使以后解同样的、类似的问题更有效。用这个观点去研究机器学习是在原解题系统上增加一个学习机制(软、硬件)达到增进解题的能力。在基于知识的系统中,如知识求精、知识泛化、知识特殊化等比较容易理解这个思想。实际上许多学习程序的研究是从具体问题着手的。例如, A. Samuel 研制著名的西洋跳棋程序,在下棋的过程中,根据输出来调整估价函数,当具有优势时,估价值高;当劣势时,估价值低。通过调节增强棋艺,这个程序经过学习曾打败过美国国际冠军。另外一个例子是 META-DENDRAL,这是解释质谱数据猜测未知有机物分子三维结构 DENDRAL 系统的学习程序,通过 META-DENDRAL 学习开裂规则,它是一个复杂的、具有很好描述化学关系、具有很强的构造性归纳机制和可扩充性的学习系统。

从认知科学、心理学的观点研究人类学习的规律,并把这些规律运用到学习系统中去。A. Newell 的长期工作是想研制这个具有通用解题能力及学习的工具,如 SOAR 系统。这种工具的研究具有理论和方法的意义。

另一种研究途径是人工神经网络方法,自从 PERCEPTRONS 发表后,Hebb 学习算法出现,研制出许多神经网络用来解决具体的学习问题。颇有成效的如声音识别、文字识别、自然语言学习和分类、大量数据学习和分类,许多研究成果已运用到工业控制、商业金融管理中。还有一个很重要的方面是由虚拟现实引出的机器学习问题。这类学习涉及人类感官及形体的动作输入、输

出,通过学习程序,能解决类似的情况如何处理,从而提高技艺能力。这是一类新的学习问题。

学习系统必要解决的一个问题是,它要知道一次学习的效果是好还是坏。对于解题系统它有目标加以控制;一个博弈系统,必须给出当时的估价函数;一个实时控制系统,由偏差来指示调整的方向;还有一种是示教学习,由教师给出学好的标准。在学习系统内实现适应能力和调节能力。如果一个系统太复杂,人机交互式学习系统也是一种过渡可行的方法。

根据学习策略将机器学习分为以下几类。

(1) 机械式的学习 输入大量的数据、信息、资料,或通过运行生成的信息,不进行推理和判断的学习。像人们死记硬背式的学习。

(2) 示教学习 由老师示教输入知识和信息,系统根据原有的知识将新知识结合起来,并能推理、判断、解题。

(3) 类推学习 根据已有的处理问题的模式或过程,解决相类似的问题,如猴子与香蕉问题、模式识别问题。

(4) 从事例中学习 根据给定的有限个事例,归纳总结出一般性的规律,用来解决新的问题。这是很重要一类学习方法。

(5) 通过观察和发现学习 从数据库发现经验律,用启发式方法进行创造和发明。

在机器学习中常用的知识表示有:产生式系统、框架结构、模式、形式文法、语义网络、图、分类法、判定树、函数、过程等。

5.3. 人工神经网络

于 1943 年 W. C. McCulloch 和 W. Pitts 合作提出了形式神经元的数学模型,揭开了人工神经网络研究的序幕。1949 年 D. O. Hebb 提出了改变神经元连接强度的 Hebb 规则(发表在“行为自组织”一文),至今成为神经网络模型学习原理的基础。1957 年 F. Rosenblatt 发表了感知器(Perception)概念,而 1969 年 M. Minsky 和 S. Papert 证明了感知器的学习规则存在着严重的缺陷,从此神经网络进入低潮。从 1970 年至 1981 年研究的重点转向电子计算机,虽有布尔网络理论、雪崩网络理论、自组织映射、自适应共振等项研究,总的来说进展不大。到了 1982 年美国 J. J. Hopfield 提出了 HNN 模型,标志着人工神经网络发展的新时期,在世界范围内掀起研究的热潮,这十几年来无论在理论和工程上均取得长足的进展。发展了并行分布处理、多层网络学习算法、双向联想记忆网络、反向传播模型、细胞神经网络、神经专家系统、学习网络等,尤其是 D. E. Rumelhart 和 J. L. McClelland 提出了并行分布式处理(PDP)理论,发展了多层网络的反向传播算法,把学习结果反馈到中间层的

隐单元,改变权系数矩阵,通过学习达到预定的目标。PDP 理论成为以神经微结构实现复杂功能的一种新的体系,在今后的体系设计中产生重大的影响。这一时期不仅在理论上取得进展,同时在硬件实现上也取得成就,AT&T 于 1986 年实现了 256 个神经元的联想存贮器。其他如 Wafer 芯片、电子耳蜗、视觉芯片、模糊神经芯片等均实现。基于神经元原理的计算机系统仍然处于研究探索阶段即所谓的神经计算机。主要困难在于神经网络理论尚不成熟,涉及非线性理论,它的收敛行为尚不完全清楚,神经网络原理与技术已广泛应用于许多领域。Fuzzy 神经网络应用于化学工程控制,尤其对于控制过程不能具体描述的,优点尤为突出。其他如用神经网络对于化学信息、资料进行分类,模拟学习、决策,总结化学规律等。许多化学家将神经网络技术应用于解决化学难题。

5.4. 虚拟现实

Ivan Sutherland 于 1965 年发明了基于计算机的头盔显示 (HMD),从此揭开了虚拟现实研究的序幕。虚拟现实 (virtual reality) 是根据人类感官的生理结构与规律,采用敏感的传感器,对于收集的传感数据进行计算机处理,成为视觉、听觉、触觉信息,使人有身临其境的感觉。该系统需研制特制的头盔,内装多个微型音响设备;制作特制的眼镜,分左眼、右眼两路输入。设计特制的服装及手套,可以感知触觉信息同时也可以立即作出动作的反应,传感器将人的动作转换成为可以进行处理的信息,与当时所见、所闻的情景相互作用。

虚拟现实系统的结构示意图见图 1。

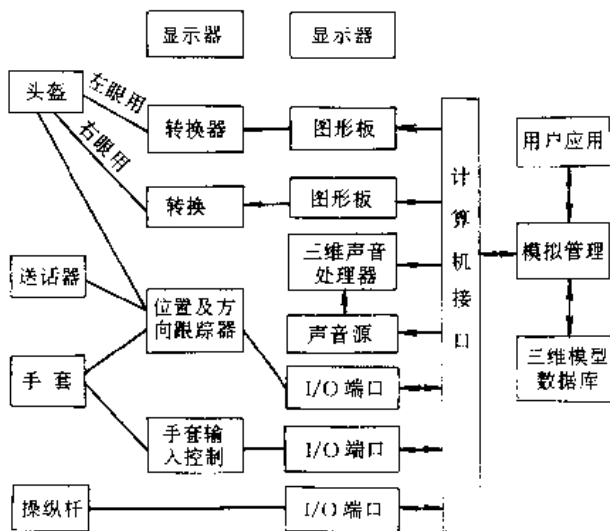


图 1 虚拟现实系统的结构示意图

虚拟现实是计算机科学与技术的延伸,它与三维显示、立体声、多媒体、传感技术、通讯、认知科学、人工智能、人机接口、计算机视觉、触觉、听觉、技艺知识的

表示与处理、工程心理学、创造学、面向虚拟现实的并行处理、遥控技术等密切相关。虚拟现实的研究广泛地运用了几何学、图形学、图像学、动画技术、并行处理、Hyper 技术、数据压缩技术、知识库、网络、高可靠性技术等。

从认知科学的观点看,虚拟现实系统弥补了计算机系统的不足。传统计算机系统的使用过程是:面向现实世界→首先进行形象观察→然后进行抽象、形式化→确定人机界面→找到解决问题的方法或算法→由计算机进行处理→由人来分析、判断运算结果→找出作用于现实世界的行为,改进所观察到的形象,达到解决问题的目的。如果检验结果不符合现实情形,要重复上述过程。可见,计算机尚未提供合适的形象观察及形象抽象的工具。所观察到的基本上是图形、图像、动画、声音,尚不具备真实立体感的实时变化,同时经过人脑的判断所产生的立即形体反应作用于所观察到的对象上去。虚拟现实提供人们进行形象思维的工具。从人工智能角度看,虚拟现实在研究形象思维、形体语言、技艺等的知识表示;现实世界与虚拟现实的关系及技术实现;虚拟现实处理的计算复杂性及实时性;虚拟世界语言;人类智能与人工智能在解决形象问题的结合;虚拟现实技术对科学实验、艺术、个人生活领域的应用中将有所作为。

虚拟现实已在建筑设计、服装设计、旅游、教育、规划、工程、管理、购物、原型设计、灾害模拟、远程会议、医疗手术、战争模拟、工业控制、游戏、职业模拟、科学实验中得到应用。在体育训练中,可以进行下列项目训练:高尔夫球、网球、羽毛球、划船、钓鱼、跑步、骑自行车、驾驶汽车、摩托车、舰艇、飞机、跳伞、棒球、攀登等。利用虚拟现实进行艺术创作,如作曲、配乐、作画、雕刻、书法、刺绣,作者可以对剧情、角色、场景、音响、台词进行实时的设计与修改,在计算机戏剧中,导演可以进行编辑、修改,观赏者可以有限地控制剧情,在艺术欣赏与创作中可以有身临其境的感受,并能进行实时处理。

虚拟现实在培训医生方面起着很重要的作用,过去医生实习用动物作手术实验,而现在用虚拟现实作手术练习,可以有真实的手感及可能发生的情景,并可以反复练习。在虚拟现实系统中建立手术库,进行各种手术操作的培训。通过虚拟现实及远程数据通讯,实现遥在 (tele-presence) 诊断,医生可以在遥远的地方根据虚拟现实数据,进行实时诊病。

虚拟现实系统与核磁共振连接,将可获得的数据转换成虚拟图像,帮助手术操作。在美国北卡罗来纳大学 Chapel Hill 研制虚拟现实与超声扫描仪连接,超声图像经过处理映在特制的眼镜上,可以看到孕妇腹内胎儿的情况,用来帮助诊断疾病。

建立虚拟现实实验室对于化学、化工很有意义。通过眼镜观察到立体的实验情景,通过手套进行操作,控制实

验的过程,达到逼真的效果。虚拟现实还可以帮助设计新药,将药物的分子结构形象地显示出来,设计人员改变分子结构可以更好地理解分子结构及其特性。在奇妙漫游中,可以进入分子结构的空间中漫游。在虚拟工程设计中,可以节约大量的药品、样品,而且可以反复实验,减少污染及事故,在化学工程设计中尤为重要。

5.5 其他重要分支及研究课题

其他重要分支如下。

(1) 遗传算法 已在遗传学中得到应用,这个算法已广泛应用于商业、管理、控制、自动化、自组织、智能数据库、化学、化工等领域。

(2) 分布式人工智能 是未来实用大型智能系统最有希望的体系,已研制了分布式知识处理系统、分布式智能数据库。

(3) 模式识别 已在声音、图形、图像、文字识别取得很好的成果。

(4) 自然语言理解 咨询专家系统、自然语言理解与生成、图林测试系统等,对于领域课题在有限范围内可达到实用。

(5) 人工智能语言及知识工程开发工具 人工智能语言的发展与面向对象、系统软件及智能开发工具结合起来,向新的也更实用化方向发展。

(6) 智能机器人学 将人工智能技术与机器人研究结合起来,如实时专家系统、机器人路径、CREATURE 的进化机制、遥在技术等。

(7) 智能数据库 演绎数据库、主动数据库、与知识表示及智能开发工具结合起来。

(8) 自动推理 非单调推理、默认推理、不确定推理、概率推理、归纳推理、反推推理、常识推理等。

(9) 机器发现 从数据库中发现知识、从语料库中总结规律。90 年代以后概集(Rough Set)与知识发现的国际会议已定期举办,从机器发现系统中已获得化学 Joseph Gay-Lussac 等定律。

(10) 数学新概念;智能计算机 人工智能应用已广泛地在传统计算机上运行,正在研究基于人工神经网络的计算系统,由于人工智能理论尚未成熟,这个课题正在探索中。

(11) 人工生命 用人工智能方法模拟生命现象及过程,这是一个新的课题。

(12) 混合系统 将计算机系统与人工神经网络、Fuzzy、遗传算法、专家系统等结合起来,解决复杂的问题,已研制出几种技术结合的芯片。

此外,在人工智能应用中已广泛渗透到许多领域,如教育、工业、农业、政府、商业、军事、科技、化工等,今后必将有更大的发展,当前急需重视人工智能的基础理论的研究,它的理论是薄弱的;同时也应重视应用的实

效,将成熟的技术精密化达到产品水平,使人工智能发挥更大的作用。

6 人工智能在化学、化工中的应用

人工智能方法和技术广泛地应用于化学、化工领域,现列举以下一些课题:

- (1) 基于知识的化学分析系统;
 - (2) 自然语言与化学语言、知识表示、知识库化学方法的选择及优化;
 - (3) 工具选择、实验样品准备、过程控制、误差诊断、自适应系统;
 - (4) 化学及化工数据采集、校准、解释;
 - (5) 智能化学仪器设计;
 - (6) 有机物综合谱图解析;
 - (7) 高性能化学、化工专家系统;
 - (8) 专家系统的开发工具;
 - (9) 专家系统测试及评估;
 - (10) 具有虚拟现实设备的实验系统、重复实验系统;
 - (11) 用人工神经网络解决化学问题;
 - (12) 从数据库中发现化学定律,大量实验数据的整理与归纳;
 - (13) 用遗传算法生成化学分子结构;
 - (14) 化学知识表示、化学语言及分子结构的图形显示与输入;
 - (15) 化学知识获取;
 - (16) 化工模拟系统;
 - (17) 用人工神经网络、Fuzzy 解决化工控制过程;
 - (18) 智能化工信息检索;
 - (19) 化工专家数据库,包括已知有机物、新物质、新材料;
 - (20) 用虚拟现实方法研究新染料、塑料、药物、炸药、高分子、燃料、燃烧剂、农药等;
 - (21) 智能化工机械 CAD、CAM、CAE 设计、分析、安装、运行模拟与调试;
 - (22) 智能化工教育培训系统;
 - (23) 化工经济决策与管理;
 - (24) 从实验到生产的放大样设计与模拟;
 - (25) 虚拟实验与虚拟生产模拟;
 - (26) 各类化工专家系统等。
- 人工智能在化学、化工中的应用非常广泛,上面列举只是部分课题。90 年代以来已有专门的国际会议以人工智能与化学为题,在化学杂志也经常刊载运用人工智能解决化学问题的文章。下面列出一些已经研制成功的用人工智能方法解决化学问题的系统。

(1) DENDRAL 这是一个有机物质谱图解析专家系统,从 1965 年开始历时 20 余年不断改进完善,成为一

个有实用价值的系统,在许多化学实验中发挥重要的作用。DENDRAL 系统开辟了人工智能方法在化学中的应用的先河,是专家系统奠基性的里程碑。请参见本文4. 专家系统。

(2)¹³C SPECTRA 用于帮助分析复杂有机物¹³C核磁共振谱图。这个系统具有大量的关于子结构、核磁共振谱图知识的知识库。通过运行能提供关于¹³C的数据分析及结构预测。

(3)CRYALIS 是一个基于知识的系统。从X射线晶体图形数据推导出蛋白质的三维构造。系统采用了专家经验,限制寻找蛋白质类似结构的搜索空间,具有几种不同的推理描述,通过检验过程确定合适的解释。

(4)GLOVERAID 这是一个专家系统,根据接触物的化学类、分子重量、挥发性、触觉、与手套物质的化学反应及手套价值,针对17种化学类帮助选择最优的防护手套。如果没有所要求规格的手套,它能建议你选择最接近的一种,并且告诉使用的限制及用户的注意事项。在知识库中存放各种手套的材料、性能以及专家大量的经验规则、数据,通过运算找到最佳的选择手套方案,不断地进行检验、测试和实验模拟做出决策。

(5)MOLGEN 是遗传学专家系统,根据基因一无性繁殖的知识帮助遗传学家设计实验,建立实验步骤,设计操作达到实验目标。

(6)SECS (Simulation & Evaluation of Chemical Synthesis)用人工智能技术实现帮助化学家综合目标分子结构,显示出许多切实可行的方法与途径,这个系统与化学家交互接口非常友善,为化学家自由选择自己的判断提供最大的方便。这个系统人机交互式的专家系统,已在美、澳、法、德等国中使用。

(7)SEQ 是一个专家系统,为生物学家提供核苷酸族若干类型的同分异构体,显示给用户,由用户作出判断。

(8)SPEX 用来帮助化学家设计复杂的实验室,在知识库中积累许多建立实验的经验规则,根据用户的描述、框架计划、试验目的提供好的方案。

(9)SPINPRO ULTRACENTRIFUGATION 是

一个有效地使用超离心机的专家系统,输入物质材料信息,基于分离方法及增减浓缩技术知识,可以改进分离质量、缩短运用时间,更好地发挥超离心作用。此系统在IBM PC/XT上用QLISP语言实现。

人工智能在化学、化工中的应用前景是很好的。

基本参考文献

1. Buchanan, B. G., Wilkins, D. C. (eds), "Readings in Knowledge Acquisition and Learning", Morgan Kaufmann Publishers, Inc., USA, 1993.
2. Boulay, B., Sgurev, V. (eds), "Artificial Intelligence, Methodology, Systems Applications", North-Holland, Amsterdam, 1992.
3. Gallant, S. I., "Neural Network Learning and Expert Systems", MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1993.
4. Avouris, N. M., Gasser, L. (eds), "Distributed Artificial Intelligence, Theory and Praxis", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
5. Earnshaw, R. A., Gigante, M. A., Jones, H., "Virtual Reality Systems", Harcourt Brace and Company, Publishers, London, 1993.
6. David Jean-Marc, Krivine Jean Paul, Simmons R. (eds), "Second Generation Expert Systems", Springer Verlag, Berlin, 1993.
7. Wu, Y-H, Wang, S., "Discovering Functional Relationships from Observational Data", in Pistetsky-Shapiro, G., Frawley, W. J. (eds), "Knowledge Discovery in Databases", pp. 55~70, AAAI Press/The MIT Press, Menlo Park, California, 1991.
8. 王树林, "超知识论", 载于《CJCAI 94》, 清华大学出版社, 北京, 1994年。
9. 王树林、袁志宏, 《专家系统设计原理》, 科学出版社, 北京, 1991年。
10. 王树林, "计算机辅助创造(CAC)原型系统", 载于《CJCAI 92》, 152~158页, 浙江大学出版社, 杭州, 1992年。
11. Kurzweil, R., "The Age of Intelligent Machines", MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1990.

renzao baoshi

人造宝石 Gems, Synthetic 见人工晶体。

renzao si

人造丝 Rayon 见再生纤维素纤维。

renzao xueguan

人造血管 Man-made Blood Vessel 见人工器官与体内植入器件。

ren'er suan

壬二酸 Azelaic Acid 见二元羧酸。

rongliang fenxi

容量分析 Volumetric Analysis 见分析方法。

rongqi

容器 Containers 见包装器材；压力容器。

rongji chouti

溶剂抽提 Solvent Extraction 见萃取 2. 液-液萃取；石油炼制。

rongji huishou

溶剂回收 Solvent Recovery

施亚钧 华东理工大学

史贤林 华东理工大学

1. 概述.....	629	3.6. 蒸馏.....	635
2. 溶剂回收工艺流程.....	630	3.7. 吸收.....	635
3. 溶剂回收技术.....	633	3.8. 吸附.....	635
3.1. 机械分离.....	633	4. 溶剂回收的经济性.....	636
3.2. 萃取.....	634	5. 安全和人身保护.....	636
3.3. 蒸发与汽提.....	634	6. 溶剂回收过程的自动控制.....	637
3.4. 冷凝.....	634	基本参考文献.....	637
3.5. 干燥.....	634		

1. 概 述

工业上用于溶解溶质的液体称为溶剂,广义上也包括稀释、分散、悬浮其他物质的液体。溶剂可以是单一组分,但更多的是包含几种组分的混合物。水是最广泛使用的和价廉的溶剂。现仅讨论有机溶剂,例如芳烃、脂肪烃、卤代烃、醇、醛、酮、醚、酯、胺、有机酸和有机硫化物等。

在许多化工产品的制造或使用过程中,大量使用各种溶剂用以完成溶解、萃取、稀释、洗涤等操作,例如,在涂料工业中,溶剂大量地用作涂料产品的生产和使用过程中的稀释剂;在油脂工业中,利用溶剂萃取法提取和精制动、植物油脂可大大提高采油率;在医药工业中,常使用有机溶剂通过萃取、浸取、洗涤等方法提取和精制药物;在橡胶工业中,溶剂在橡胶塑炼时用来溶增塑剂、脱硫剂等;在纺织工业和化纤工业中,溶剂用作纤维原料精制中的脱蜡剂和脱脂剂,合成纤维中更是离不开溶剂;在石油工业中,利用溶剂对芳香烃、润滑油、柴油、煤油以及其他特殊用途的油进行精制;在湿法冶金工业中,利用溶剂浸取或萃取的方法提取金属及化合物;在有机农药的生产和使用中,常用溶剂作为萃取剂和稀释剂;化学工业中,某些反应过程中需要溶剂稀释以调节反应进程。此外,溶剂被广泛地用于洗涤剂、清洗剂、粘结剂、印刷油墨、搪瓷等的生产过程。

由于一般在最终的产品中并不含有溶剂,所以必须在有关的工业过程中设置回收系统将溶剂加以分离回收,并重新利用。否则,溶剂损失过多,将使产品成本增大,经济效益降低。

含有有机溶剂的废气及废液的排放也将造成对环境的污染,而且大部分溶剂沸点低,具有可燃性,其蒸气散发到空气中易引起燃烧和爆炸,造成灾害事故。此外,溶剂对人体也有一定的毒性,当空气中溶剂蒸气的含量超过一定浓度后,即会对人体产生不同程度的危害。所以,出于防止污染环境、保障人身体健康安全的需要,也要考虑溶剂的回收。

在许多过程中,回收的溶剂一般是循环利用的。但工业上往往遇到的溶剂是与其他组分的混合物,这就需要采用各种方法加以提纯,如果无法利用,一般也应在富集之后采用适当的措施再行处理。

在有些工业过程中,某些化合物开始只是物系中的一个组分,但在回收和提纯以后,可作为过程的一个产品当作溶剂利用。这也要在流程中设置回收系统。例如,从天然气或煤气中回收汽油和轻烃;从发酵液的蒸气中回收乙醇;从某些反应过程的产物中回收副产品等。从中可以取得可观的经济效益。

随着化学工业的不断发展,溶剂的品种会越来越多,溶剂的使用范围也会越来越广,溶剂的回收也必将引起更大的重视。

2. 溶剂回收工艺流程

由于溶剂在工业过程中操作条件不同,溶剂回收系统在回收方法、设备类型和装置规模上也有很大不同。但在大多数情况下,回收的溶剂是要重新循环使用的。图 1 所示的是一般的溶剂回收过程。

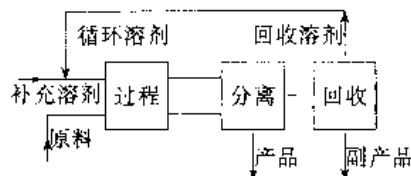


图 1 一般的溶剂回收过程

如图 1 所示,溶剂与原料一起加入到过程装置中(例如反应器、浸渍槽等),产物被送入分离设备中加以分离而获得主要产品,大量的溶剂与副产物一起在溶剂回收或提纯设备中得到分离,副产物被排出系统,可收的溶剂循环使用。由于在分离和回收过程中有少量溶剂要随着产品和副产品一起排出系统,所以在连续生产过程中,总要不地补充一部分新鲜溶剂。因此一个设计完善的溶剂回收系统即意味着损失的溶剂量能减至最小,需要补充的溶剂量最少,而产品的成本就可降低。

用于溶剂回收的方法和设备装置有很多,所以在一个实际工业过程中,溶剂回收的方法和设备不是唯一的,而且往往有几种方法及设备可用于同一过程中。但具体方法的确定,需要综合考虑溶剂的挥发度、溶解度、热稳定性、腐蚀性、毒性、加热过程冷却介质的条件(如蒸汽、水)以及过程的综合经济效益等诸因素的影响。

溶剂在回收过程中,往往会被稀释或溶解其他的组分,在回收过程中得到的一般是溶剂混合物,需要进行再生处理。因此,溶剂回收过程往往是几种方法的结合,例如吸收与解吸的结合,萃取与反萃取结合,萃取与精馏结合,蒸发与冷疑结合,吸附与脱附结合,过滤与干燥结合,膜分离与蒸发和冷疑结合,吸收或萃取与汽提结合,澄清与倾析结合等等,这也增加了系统的复杂性。

根据过程处理能力的大小和设备形式的不同,溶剂回收系统的操作方式也有不同。有的过程是连续式的,有的过程是间歇式的。有的是半连续的过程。有的过程是为了单纯回收溶剂,有的过程是在获得产品的同时又回收了溶剂。

图 2 至图 11 是从工业过程中选取的 10 个有代表性的溶剂回收过程的实例。

图 2 表示增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)生产过程中的溶剂回收。苯酐和辛醇在单酯化反应器中反应后进入酯化塔,由于在塔中进行的是可逆酯化反应并且有水

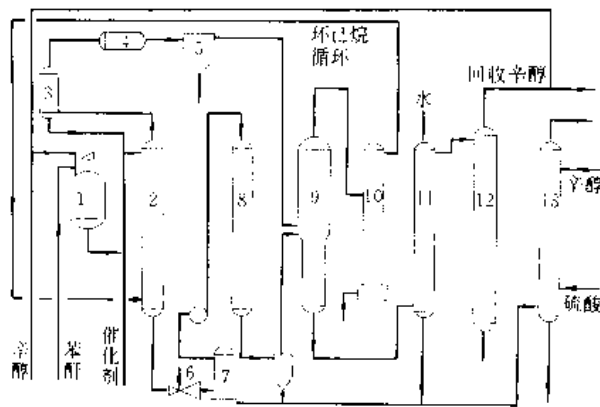


图 2 DOP 生产过程中回收环己烷

- 1 反应器; 2—酯化塔; 3—回流塔; 4—冷却器;
- 5—油水分离器; 6—喷嘴; 7—中和器; 8—分解塔;
- 9—蒸馏塔; 10—环己烷回收塔; 11—水洗塔;
- 12—脱醇塔; 13—废水萃取塔

生成,因此要加入溶剂环己烷帮助脱水 and 促进酯化。环己烷、水和部分辛醇从酯化塔顶部馏出并进入回流塔,其中辛醇从回流塔底返回酯化塔,而环己烷和水的蒸汽从回流塔顶馏出后经冷凝器冷疑分层,环己烷去蒸馏塔,产品溶液也经过蒸馏塔脱除环己烷后再去后序工序处理。从蒸馏塔顶得到的环己烷再去回收塔进一步精制,塔顶所回收的几乎不含水的环己烷循环使用。

图 3 是对苯二甲酸生产中的溶剂回收过程。如图所示,加入到反应器中的醋酸溶剂不仅起着溶解稀释的作用,而且在反应过程中通过沸腾蒸发带走反应产生的热量,起到稳定反应条件的作用。由反应器顶部溢出的溶剂

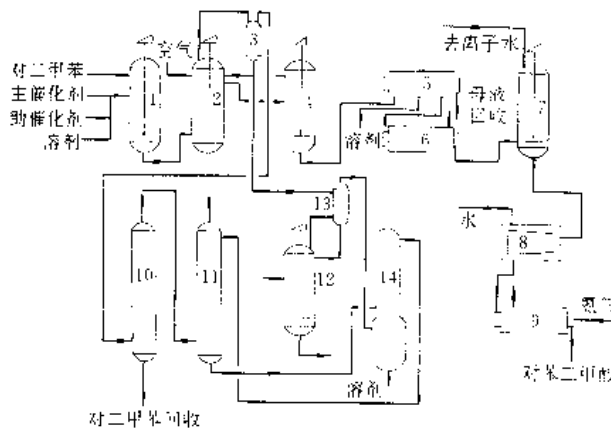


图 3 对苯二甲酸生产过程中回收醋酸

- 1—混合器; 2—反应器; 3—冷凝器; 4—结晶器;
- 5—真空过滤机; 6—干燥器; 7—结晶器; 8—带压离心机;
- 9—干燥器; 10—洗涤塔; 11—吸收塔; 12—蒸馏釜;
- 13—汽提塔; 14—溶剂脱水塔

蒸汽经过冷凝,部分回流到反应器,其余的送溶剂汽提塔,会同由真空过滤机来的经过蒸馏塔提取的母液汽相,经汽提后进入溶剂脱水塔,塔底得到的纯溶剂循环利用。由反应器顶部冷凝器出来的未凝气体,进入洗涤塔,用溶剂醋酸吸收其中的对二甲苯,由塔底返回进料混合槽。此外,经过离心过滤机得到的粗对苯二甲酸晶体中仍含有部分溶剂,因此再经过旋转干燥机干燥回收。

图4是丁二烯精制过程中的溶剂回收。由石脑油裂解副产的 C_4 馏分中含有30~50%的1,3-丁二烯,利用乙腈溶剂的选择性抽提作用,可将其分离提纯。由于在抽提过程中使用了大量溶剂,因此,溶剂的回收尤显得重要。如图4所示,来自水洗塔原料气进入萃取精馏塔,溶解了1,3-丁二烯的溶剂自塔底去汽提塔,提馏后得到的富溶剂一部分返回萃取精馏塔,一部分去溶剂回收塔脱水再生。汽提塔顶的蒸气经过精馏塔除去杂质,所夹带的部分溶剂在水洗塔中回收后,也送到溶剂回收塔再生,从塔顶可得到浓度约80%左右的溶剂。整个回收系统的溶剂损失量,按生产的丁二烯计约为1.0kg/t。

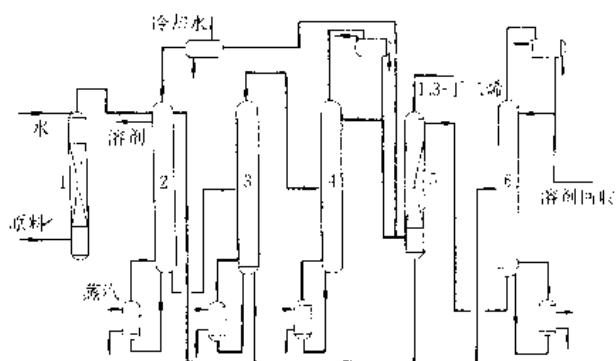


图4 丁二烯精制过程中回收乙腈

- 1—水洗塔; 2—萃取精馏塔; 3—汽提塔;
4—精馏塔; 5—水洗塔; 6—溶剂回收塔

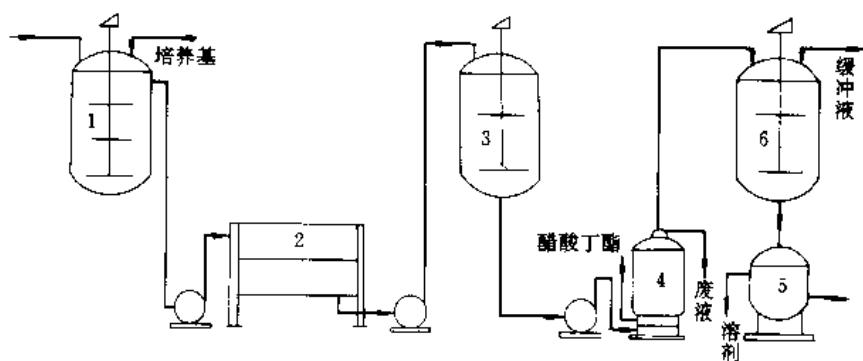


图5 青霉素生产过程中回收醋酸丁酯

- 1—发酵罐; 2—板框过滤机; 3—滤液贮罐; 4—对相交流萃取机; 5—超速离心机; 6—缓冲液

图5表示青霉素生产中的溶剂回收过程。利用青霉素于酸性条件下在有机溶剂中的溶解度大、在水中的溶解度小的特点,将过滤后的发酵液在酸化罐中加入醋酸丁酯溶剂,以硫酸调节溶液的pH值至2.0左右,经过充分的搅拌混合,青霉素游离酸转移至溶剂中,经过超速离心机将溶剂相与水相分离,溶剂相送到碱化罐,加入磷酸盐缓冲溶液,使pH值调至7.5左右,青霉素又从溶剂相转移至水相,混合溶液送至高速离心机中,使溶剂与水相分离而得以回收。

图6是利用吸附装置回收溶剂的一般过程。在很多工业过程中,气体中的溶剂浓度往往很小,如用其他方法回收,投资大、效率低,而利用活性炭或其他高效吸附剂进行吸附,其回收率一般能接近百分之百。在吸附回收的流程中,含有溶剂的气体经冷却后进入吸附器,其中的溶剂组分被活性炭吸附。当吸附床层达到饱和后,再通入蒸汽加热使溶剂脱附,蒸出的溶剂冷凝后通过回收塔提纯回收。为了保证操作的连续性,一般采用两个或更多的吸附器交替周期操作。

图7是利用溶剂浸取(萃取)植物油的工艺过程。破碎后的原料在溶剂浸出器中与己烷溶剂充分接触,浸取出的油与溶剂一起进入蒸发器,油从蒸发器底部流出,再去汽提塔脱除残留的溶剂,而蒸出的溶剂与汽提塔顶出来的溶剂经冷凝后进入澄清罐分层,溶剂返回浸取器。含有溶剂的残渣用螺旋输送机送至蒸脱机蒸出大部分溶剂,再送到干燥器,所回收的溶剂气体也进入冷凝器。冷凝器流出的部分未凝气体中还带有少量溶剂,送到吸收塔吸收后经解吸塔解吸回收。在这样一个复杂的系统中,各道工序和设备几乎都与溶剂的回收有关系。所涉及的单元操作有过滤、蒸发、干燥、冷凝、汽提、吸收和解吸以及沉析等。

图8表示喷漆烘烤过程中的溶剂回收。在涂料聚四氟乙烯中含有邻苯二甲酸二甲酯溶剂。当对喷涂的工件进行烘烤时,挥发出来的溶剂会形成浓烟,在浓度达到爆炸

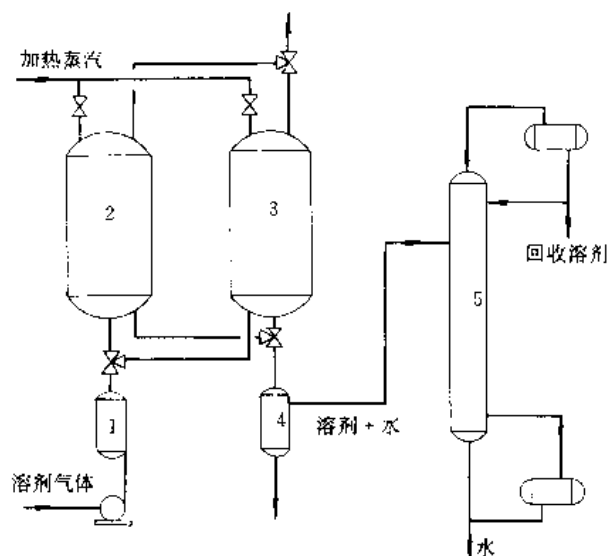


图 6 吸附回收溶剂气体
1—冷却器；2, 3—吸附器；4—冷凝器；5—回收塔

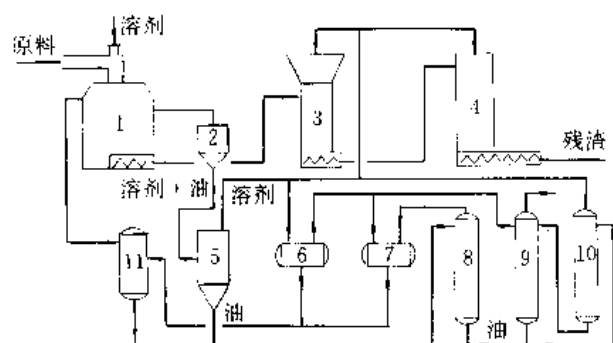


图 7 溶剂萃取植物油过程中回收正己烷
1—溶剂浸出器；2—固液分离器；3—蒸脱机；
4—干燥器；5—蒸发器；6, 7—冷凝器；
8—汽提塔；9—吸收塔；10—解吸塔；11—澄清罐

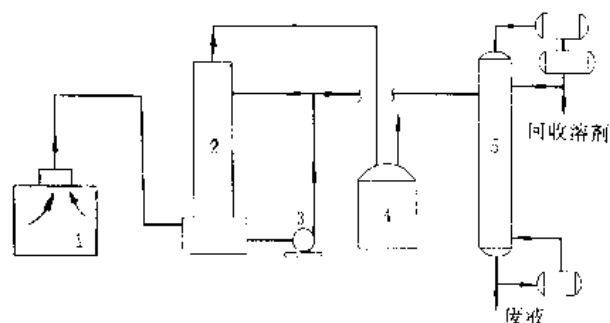


图 8 喷漆烘烤过程中回收邻苯二甲酸二甲酯（DMP）
1—烘房；2—旋流板塔；3—压缩机；4—缓冲罐；5—蒸馏塔

极限时（下限体积浓度为 0.94%），遇明火会燃烧，严重影响生产的安全和环境保护，必须采取适当的回收措施。在图 8 所示的工艺流程中，使用了中国研制的旋流板技术，从烘房抽出的混合气体，由切线方向进入旋流板塔向上运动，冷却介质从塔顶淋下，两者接触时溶剂蒸气被冷凝成液滴，绝大部分经旋流板分离沉至塔釜中，少量粒径较小的液滴被带出塔外，经过缓冲槽和离心分离器而被回收。在设计条件合理时，溶剂的回收率可达 98% 左右。

图 9 是用环丁砜作溶剂从加氢裂解石油原料中萃取芳烃的过程。原料从萃取塔中下部进入塔内，溶剂从塔顶加入，萃取液从塔底流出并送入汽提塔将夹带的轻质烷烃分离，溶剂和芳烃再进入回收塔，芳烃从塔顶蒸出，塔底出来的溶剂去再生塔脱水，然后返回萃取塔。

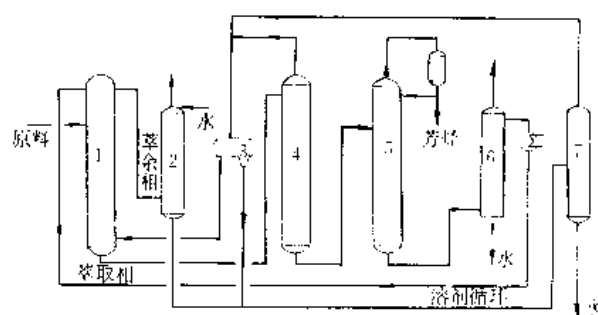


图 9 溶剂抽提芳烃过程中回收环丁砜
1—抽提塔；2—水洗塔；3—分层器；4—汽提塔；
5—回收塔；6—再生塔；7—分水塔

图 10 表示光气法合成聚碳酸酯生产过程中的溶剂回收。在这一过程中涉及到的是两种不同的溶剂的使用和分离。二氯甲烷溶剂是在光气化反应阶段加入到反应釜中，起着溶解和稀释的作用；丙酮溶剂则是在树脂的后

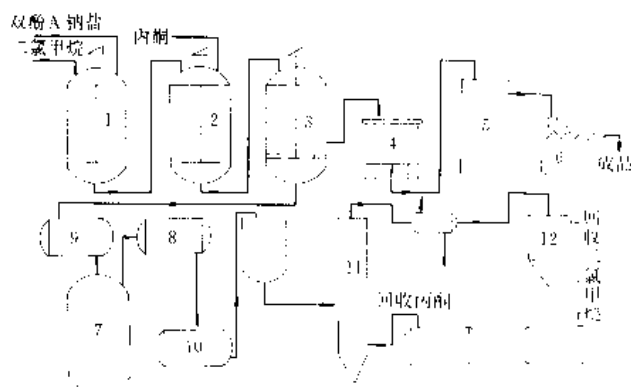


图 10 光气法合成聚碳酸酯过程中的溶剂回收
1—反应釜；2—沉析釜；3—真空过滤器；4—离心机；
5—干燥器；6—挤出造粒机；7—蒸馏釜；8—冷凝器；
9, 10—贮槽；11—乳化精馏塔；12—分离器

处理阶段加入到沉析釜中,其作用是使聚碳酸酯析出。经过真空过滤器分离的混合溶剂在蒸馏釜中脱去水后,送入乳化精馏塔,再分离成两个纯组分溶剂。

溶剂在使用过程中往往与其他物质形成非理想溶液,因此,溶剂回收的系统有时甚至要比目的产品的生产过程还要复杂得多,如图 11 表示的聚甲醛的生产过程。溶剂汽油与反应后的混合物形成共沸物,经精馏从塔顶馏出。

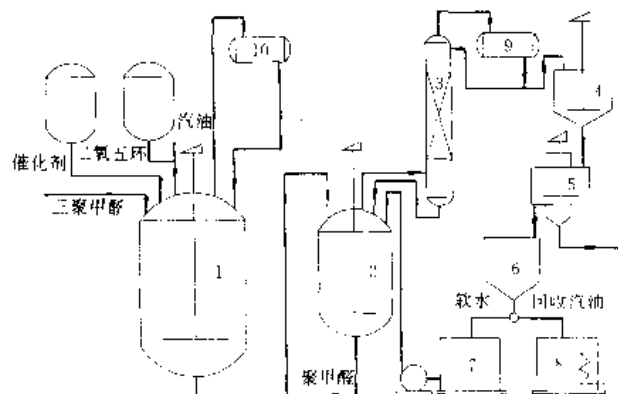


图 11 溶剂法制聚甲醛过程中的溶剂回收

1—聚合釜；2—后处理釜；3—共沸塔；4—结晶器；
5—离心机；6—分层器；7—软水槽；8—汽油储罐；
9, 10—冷凝器

生产过程见图 11。先将溶剂汽油加入到反应釜中,然后将三聚甲醛和共聚单体二氧五环按反应配比也加入其中,加热至 70℃ 左右,使三聚甲醛溶解,再加入催化剂使发生反应。反应后的混合物在后处理釜中分离出聚甲醛产品,溶液送入共沸精馏塔中。其中,溶剂和三聚甲醛及一部分水形成共沸物从塔顶馏出。经过冷凝、结晶和离心分离,先回收三聚甲醛,得到的液体再经沉析分层,分离出的汽油溶剂回收再用。

溶剂回收的装置当然可以根据其操作方式和设备分为几大类。例如,按照物理和化学原理可以分为机械分离、萃取、蒸馏、吸收、蒸发、冷凝、干燥、吸附、膜分离等,但由于在整个过程中可能涉及几种不同的操作,因此,一般可以按照把最初产品和溶剂分离的单元操作来划分。

这样,图 2 中可以认为是蒸馏回收,图 3 可以看成是过滤,图 4 看成是汽提,图 5 为沉降,图 6 为吸附,图 7 为蒸发,图 8 为离心分离,图 9、图 10 为精馏,图 11 实际上是层析。

3. 溶剂回收技术

回收溶剂的方法有许多,几乎所有的化工过程单元操作的原理和设备均可以用于工业溶剂的回收过程。表 1 列举了常见的一些方法和设备。

表 1 溶剂回收常用化工单元操作及设备

方法	目的	常用设备举例
沉降	从气体或液体中分离悬浮液滴或颗粒	旋液或旋风分离器,各种澄清器
过滤	从气体或液体中分离固体颗粒	板框(间歇)过滤、(连续)真空过滤机
萃取	用液体萃取剂分离液体混合物	混合-澄清器,振动筛板塔,离心萃取机,转盘萃取塔
蒸发	使溶剂汽化、分离不挥发溶质	各式列管蒸发器、板式蒸发器
干燥	加热固体、气化并除去所吸附的液体	箱式干燥器、滚筒干燥器等
汽提	用水蒸气直接加热液体使其中的易挥发组分汽化	板式或填料式的汽提塔
蒸馏	通过汽化与冷凝,分离液体混合物	各种板式、填料式的蒸馏塔
吸收	用液体吸收分离气体混合物	各种板式、填料式吸收塔
吸附	用固体吸附剂分离气体或液体混合物	固体床、移动床式吸附塔
离子交换	用离子交换剂从稀溶液中提取或除去某些离子	固定床式、移动床式离子交换柱

3.1. 机械分离

在溶剂的回收过程中,一般是采用机械分离的方法将液-固、汽-固或液-液相加以初步分离。常用的操作有沥出、过滤、沉降、层析等。

沥出是将液体从固体中分离出来的操作。固体一般置于振动筛、螺旋输送机设备中,沥出的溶液收集到一起进行后处理,有时可先用离心分离的方法将大部分固体分出,如液相中的固体用旋液分离器,气相中的固体用旋风分离器。对于比较细小的颗粒,可用过滤的方法分离出来。根据处理量的大小和溶剂的性质,采用不同的操作条件和操作方式,如加压过滤或真空过滤,间歇式操作或连续式操作等,对于含有高分子物质的溶液,溶液的粘度比较大,当固体物很细小时,过滤将非常困难。可以通过添加各种助滤介质如硅藻土、纤维素等,以及合适的表面活性剂,并进行适当的热处理来解决这些困难。

如果溶剂和溶液能形成互不相容的两相,可以采用沉降和倾析的方法加以分离。由于依靠自然重力沉降,溶液分层的速度比较慢,一般借助于离心力或静电场力等来加速沉降速度。对于在反应或萃取过程中得到的溶液,常常含有痕量的表面活性物质,它们常常会导致溶液产生泡沫或使溶液变为乳浊液或悬浮液,这会对溶剂的分

离产生不利的影响,需要通过添加适当的消泡剂、破乳剂以及絮凝剂来加以克服。

由于溶剂大多是易燃、易爆和有性的,所以应尽可能采用密封性好的设备,或采用适当的保护条件。例如:在过滤操作时采用真空过滤,或用惰性气体进行气压密封,至少应有良好的抽风设备,将挥发出来的溶剂蒸气抽走,并加以回收。

3.2. 萃取

液-液萃取用于从液体混合物中回收溶剂,一般在常温下操作,能耗较少。

在下述情况下选择萃取分离的方法是非常有利的:
①当溶剂与水或其他有机化合物形成恒沸物,或者溶液组分间的相对挥发度差别很小,用蒸馏的方法难以分离或者不经济;②溶液的浓度很稀,采用蒸馏的方法能耗很大;③溶液中具有热敏性物质(如抗生素的生产),若加热会使有用组分破坏。

液-液萃取过程的经济性,是与溶剂的操作费用和设 备费用、溶剂回收的费用以及溶剂损失的费用有关的。所选择的溶剂应对萃取组分具有较高的分离因素和较少的设备理论级数。仅注意分离的难易是不够的,还必须考虑溶剂回收的难易。对于一个 新的萃取过程,回收溶剂的费用是主要的。

液-液萃取的设备分为连续接触式和逐级接触式,前者有脉冲填料塔、转盘塔及离心萃取等,后者有混合澄清器及筛板塔等。

利用溶剂提取固体中有用成分的操作称为浸取。广泛应用于湿法冶金工业、食品工业和化学工业,如从植物种籽花生、大豆、米糠、玉米中提取食用油,从植物的根叶中提取药物等。对溶剂的选择,要求溶解度大、沸点低,从而减少溶剂回收的费用及溶剂的损失等。

在萃取的过程中有时还伴有化学反应的发生,这称为化学萃取,利用化学反应,有时可以将溶液中被萃取的组分变为更易萃取的化合物。为了利于溶剂的再生,通常选择能与溶液组分发生络合反应或离子交换反应的有机溶剂。

3.3. 蒸发与汽提

蒸发或汽提是回收溶剂的比较简单又常用的方法。蒸发可在加压、常压及真空条件下操作。对于低沸点易挥发的溶剂,为了利用水等廉价的冷却介质来冷凝蒸发的溶剂蒸气,操作可在加压下进行,对于含有热敏性物质(如抗生素等)溶液,采用真空蒸发,可降低溶液的沸点,从而避免物质的分子结构因蒸发温度过高而遭到破坏。

蒸发是消耗大量热能的过程,因为溶剂的汽化需吸收汽化热。所以在蒸发过程的设计和操作中应予考虑节能问题。只要有可能,应尽量采用多效蒸发的流程。对于

稀溶液,由于溶液的沸点和蒸汽的冷凝温度变化不大,可考虑采用热泵流程,将二次蒸汽再压缩送至蒸发器的加热室,以达到减小蒸汽耗量的目的。对于加压操作的过程,亦可采用减压闪蒸的方法。

蒸发一般采用间歇蒸汽加热,蒸汽与溶液或固体物料直接接触的操作方式称为汽提。当溶液中的溶剂为易挥发的低沸点组分时,采用直接蒸汽加热不仅可以提高热能的利用效率,而且能够减少溶剂在汽相中的分压,有利于溶剂组分的蒸出。

蒸发所用的设备主要是各种形式的蒸发器,如中央循环管式蒸发器、列文蒸发器、外加热式蒸发器、强制循环蒸发器等。对于含热敏性物质的溶液,可采用停留时间短、蒸发强度大的降膜式或升膜式蒸发器等。汽提操作一般在蒸馏塔内进行。

3.4. 冷凝

汽化后的溶剂可以通过表面冷凝或直接接触冷凝的方法加以回收。表面冷凝一般是采用管-壳式的冷凝器,冷却水走管内,溶剂蒸气走管外。对于表面冷凝,溶剂中不凝性气体的存在对冷凝过程非常不利。例如当蒸气中含有1%的空气时,冷凝传热系数将降低60%之多。所以 对于不凝性气体含量较大的溶剂宜采用直接接触式冷凝。一般可以用冷的液体溶剂作为冷却剂。只有当水和溶剂的相互溶解度非常低的时候,才可以用水与溶剂蒸气直接接触冷凝。

由于溶剂在冷凝温度下有一定的饱和蒸气压,冷凝后排出的尾气中还含有一定量的溶剂。因此应尽量使冷凝的温度降低,或者将排出的尾气再经过进一步的吸收或吸附处置。

3.5. 干燥

固体物料中所含的溶剂一般用加热干燥的方法来回 收。按照供热方式的不同,工业上可分为气流干燥、间壁传热干燥以及红外干燥等过程。

气流干燥过程是以热空气作为加热介质,在干燥器内使之以一定的流速掠过物料表面,将热量直接传给固体物料,汽化的溶剂被带走并在后续的冷凝、吸附或吸收设备中得到回收。

对于易燃、易爆的溶剂,可以用惰性气体如氮气等作为加热介质,也可以通过改变气流的速率,使得干燥器内溶剂蒸气的浓度保持在爆炸极限之外。由于干燥后溶剂回收的后处理过程一般不可能将溶剂成分脱除得十分干净,为减少溶剂的损失,热空气一般要循环利用。有时,要将部分气体放空,以免杂质组分在循环过程中不断地累积。

间壁传热干燥过程中供热介质与固体物料完全隔绝,这就大大减少了溶剂蒸气爆炸的可能性和被污染的

机会,同时使后续的回收过程更容易些。但是间壁传热过程的效率要比气流干燥过程差,对供热介质的温度要求高,因此应尽可能在真空条件下操作。

红外线干燥是利用辐射源发出的波长为 $0.72 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的红外线投射于固体物料表面,使物料升温、溶剂汽化。

干燥也是一个耗能较大的过程,其经济性取决于能量的有效利用程度,所以设法提高干燥过程的热效率至关重要。

常用的干燥设备有箱式干燥器、气流干燥器、流化床干燥器、转筒干燥器、耙式干燥器及红外线干燥器等。

3.6. 蒸 馏

蒸馏是最常用的溶剂回收和提纯的方法。当溶剂与其他组分间的相对挥发度较大,加热和冷却介质又价廉(如加热用蒸汽,冷却用水)时,采用蒸馏就是最值得首先考虑选择的方法。如果液体混合物各组分之间的化学性质比较接近,一般采用普通的精馏技术即可。但工业上所遇到的溶剂混合物多为非理想物系,所以,恒沸精馏和萃取精馏也是经常采用的方法。对于单一溶剂的回收,通常一只蒸馏塔即可,但若所处理的溶剂物系比较复杂,则往往需要一连串的塔系。例如,在图 9 中的实例中,大量的水和水蒸气在溶剂回收过程中进入系统,所以要增加一脱水塔。

蒸馏是非常成熟的分离技术,无论是设计的方法还是装置设备都已得到了详尽的研究。目前还可借助于电子计算机方便地进行优化设计,亦有多种塔型设备可供选择,除了常用的筛板塔、泡罩塔、浮阀塔等外,填料塔也是经常采用的塔型,由于高效新型填料的不断开发和应用,使得蒸馏技术更尽完善。

3.7. 吸 收

吸收一般用于从空气或蒸气中回收溶剂。当选择的吸收剂合适时,可以将溶剂相当完全地回收。吸收操作一般是与解吸操作紧密地联系在一起的,吸收剂在解吸后往往要循环使用。为了降低设备的投资和操作费用,吸收剂的性能和用量大小往往是要着重考虑的问题,吸收液对溶剂组分的溶解度大,所需的用量就少,设备的投资和操作的费用就可节省。另外,还希望吸收剂的挥发度低、毒性小、热稳定性好、价格低廉。因此只要有可能,水是首先考虑的吸收剂,其次再考虑其他有机溶剂。表 2 中列出了水对于各种溶剂的吸收性能,其中第 2 列为完全吸收空气中的溶剂组分在理论上所需水的最小用量(25°C , 101.3kPa),第 1 列为溶剂在空气中的饱和浓度。对于醇类溶剂,化合物的蒸气压越高,愈易被水吸收。如果使用的是有机吸收剂,则顺序恰好相反。

吸收操作一般希望在较低温度下进行,当气体中溶

表 2 水对各种溶剂的吸收性能 (25°C)

溶 剂	在空气中的饱和浓度 % (摩尔)	完全吸收所需的水最 小用量, mol 水/mol 空气
甲醇	0.16	0.26
乙醇	0.075	0.33
丙醇	0.026	0.37
丁醇	0.009	0.44
丙酮	0.29	2.1
丁酮	0.13	2.3
乙酸乙酯	0.12	8
乙酸丁酯	0.018	15
乙醚	0.70	50
苯	0.13	>100
甲苯	0.037	>100
正己烷	0.20	>100
癸烷	0.002	>100
四氯化碳	0.14	>100
三氯乙烯	0.10	>100
四氯乙烯	0.025	>100

剂的浓度比较高时,就要考虑溶解热对吸收过程的影响,采取适当的冷却措施,使吸收尽可能在较低温度下进行。

用于吸收操作的设备很多,主要的是塔型设备,如筛板塔、鼓泡板、填料塔等。在设备的设计和选型时,除了设备的效率和能力,压力降也是一个重要的指标。

3.8. 吸 附

一些多孔性质的介质,例如活性炭、硅藻土、天然的或合成的沸石分子筛等,对溶剂蒸气有较强的吸附能力。但一般用活性炭作为吸收溶剂蒸气的吸附剂,因为活性炭价廉、性质稳定、耐腐蚀,而且吸附容量大,即使溶剂的浓度很低,回收率也非常高。

吸附过程一般采用两个或更多的吸附塔交替周期性地操作。当一个塔吸附饱和和进行解吸再生时,将原料气切换至另一个塔进行吸附。整套装置的操作可采用程序控制仪表自动控制。

吸附剂的再生可以用水蒸气加热、热空气加热或者抽真空(减压至 $2.7 \sim 66.7\text{kPa}$)等几种方法。其中以水蒸气加热置换法最为常用,因为水蒸气的冷凝潜热大,而且价廉易得。但是,当活性炭用水蒸汽解吸再生时,对吸附床层必须认真干燥,因为残留于床层中的水分将使得活性炭的吸附能力大大下降。

溶剂的吸附回收操作,需要采取严格的防爆措施。当溶剂气体的浓度超过爆炸极限时,危险性很大。要特别注意脱除能引起爆炸的如二硫化碳、四氢呋喃和氧等物质。此外,还要注意控制吸附床层的高度,因为溶剂在吸附过程中产生的吸附热,有可能造成床层局部过热而导致活性炭起火燃烧。

在设计吸附装置时,除了要考虑操作温度、尾气的浓度和处理量等因素外,还应注意气体通过床层的线速度不宜过高,以免活性炭颗粒局部活动,从而造成严重磨损或产生偏流。另外,一些不饱和碳氢化合物常常在活性炭上产生聚合或分解,使吸附剂活性下降。这除了在再生时注意活化的条件外,还要定期更换新的吸附剂。

吸附装置一般采用固定床式装置,大型的装置中也有采用移动床式的,但对吸附剂颗粒的机械强度提出了更高的要求。近10年来发展的变压吸附工艺为溶剂的吸附回收提供了一个节能高效的新方法。

4. 溶剂回收的经济性

溶剂回收过程的经济效益是投资者最关心的问题。设备的投资规模、信贷资金的利息和偿还周期以及全部投资的回收周期,都要进行仔细的核算和全面考虑。当然,由于国家和社会对环境保护的日益重视,特别是国务院颁布的《环境保护条例》中对一些易燃、易爆和有性的化学溶剂的排放标准进行了严格的限制,因而生产和使用溶剂的厂家不得不采取某些回收措施。但是,如果没有经济上的效益,至少要影响厂家主观上的积极性。

在大量使用溶剂的过程中,由于溶剂的回收对生产成本影响很大,毫无疑问,溶剂回收系统的设置是非常重要的。对于新建的工业装置,应当尽量采用先进的回收技术和设备。对于老的回收装置,也应随着技术的进步不断地加以改造。这一方面是为了尽量完全地回收溶剂,另一方面是为了尽可能地降低能量消耗,从而提高过程的经济效益和社会效益。例如在醋酸纤维素的生产中,最初是用蒸馏的方法回收醋酸,能耗较大;但在溶液中加入能形成最低共沸点的夹带剂,可使共沸物从塔顶馏出,节省了蒸汽用量;以后又改用高沸点的夹带剂,使共沸物从塔底流出,进一步降低了能耗;现在则是采用了萃取蒸馏的方法,使得蒸汽消耗量比最初的设计大大减少,获得了明显的效益。

由于设备的投资是一次性的,因此在回收装置的设计和改造中,应当着重考虑溶剂回收的难易和公用工程(水、电、汽)的费用。一般来说,希望选择价廉、不易燃烧、腐蚀性小、毒性小、易于回收的溶剂。除非是工艺上的特殊要求,应尽量选择采用纯溶剂,因为混合溶剂的分离回收要困难得多。小型装置的经济效益一般比较差,所以对于有条件的大型综合工厂,应尽可能将溶剂的废气、废液集中处理。除了要完善装置的设计、合理安排流程、选择最佳的工艺操作条件外,还要注意消除设备上的“跑、冒、滴、漏”,才能使溶剂回收装置发挥最好的效益。

5. 安全和人身保护

在溶剂回收过程中所涉及的有机溶剂大多是易燃、易爆和有性的物质,表3中列出了某些常用溶剂有关

的数据。这些物质在国务院于1992年颁发的《化学危险物品安全管理条例》中被列为第一类危险品。表3中最后一列数据是溶剂气体对人体产生剧毒的浓度。其实即使在低浓度下与之长时间接触,人体可能已会产生不适的感觉。因此,必须对溶剂过程中的安全和人身保护予以足够的重视。

表3 常用有机溶剂的爆炸(燃烧)和毒性数据

溶 剂	爆炸极限,%(体积)		对人体产生毒害的浓度 (1h)	
	上限	下限	ppm	mg/m ³ (20℃)
甲醇	6.72	36.5	2000	2500
乙醇	3.28	18.95	8000	15312
丙酮	2.55	12.80	4000	9650
苯	1.40	7.10	1500	4800
甲苯	1.27	6.75	1000	3830
二甲苯	1.0	6.0	1000	4410
醋酸	5.40		200	500
氯仿			2000	9600
乙醚	1.85	36.50	8000	128000
二氯甲烷			1000	4410
乙酸甲酯	3.15	15.60	500	1540
乙酸乙酯	2.18	11.40	2000	7326
四氯化碳			2000	24624
二硫化碳	1.97	22.25	500	1830

在很大程度上,对于建筑设计的要求、设备的形式、控制的方式以及工艺操作条件的选择,要取决于安全防护方面的因素。中国已制订了与此有关的各种法规制度。

根据《建筑设计防火规范》(GBJ 16-87)的规定,大部分溶剂属于有火灾危险性的甲类和乙类物质,在有关产品的生产和使用过程中,厂房建筑必须满足防火和防爆的要求。电力装置的设计要符合国家标准《爆炸和火灾危险场所电力装置设计规范》(GBJ 58-83)的要求。各种电器的安装和运行,要按照《化工企业静电接地设计技术规定》(CD 90A3-83),由工艺、设备和电气等专业人员相配合,采取稳妥的防静电措施。生产车间的设计要符合《工业企业设计卫生标准》(TJ 36-79),要有良好的卫生设施和通风换气设备,控制工作场所的溶剂气体不超过允许的浓度。

随着科学技术的发展,过程自动化控制的技术水平日益提高,化工装置正在转向联合、露天化布置。这种布置方式有利于减少建筑面积、降低工程造价,也有利于化工生产中的防火、防爆和防毒。化工装置的泄漏也是经常发生事故的原因,要加强生产管理,保持设备的完好率。同时,开发新的无废或少废工艺,从根本上杜绝和减少溶剂的泄漏和排放,将是今后从环境保护和安全方面考虑的主要发展方向。

6. 溶剂回收过程的自动控制

检测和控制仪表系统是溶剂回收装置的重要组成部分。随着科学技术的进步和计算机的广泛应用,检测和控制的手段越来越先进,正朝着自动化、智能化的方向发展。

特别在一些易燃、易爆和剧毒的场合,为了生产的安全和人体的健康保护,更要采用无人操作的全自动控制。要对散逸于工作环境中的溶剂气体浓度进行自动检测,当超出限定的指标时自动发出报警信号,并在发生危险的时候使装置紧急关车。一些间歇操作的过程,例如吸附、过滤、干燥等过程可以采用周期性程序控制技术,使装置能自动完成各个工序的操作,从而提高装置的效率,减轻操作人员的劳动强度。要对检测和控制仪表定期、及时地进行检修和更换,使其始终保持良好的工作状态,确保装置稳定、安全地运转。

基本参考文献

1. 李克燮、万邦庭,《溶剂回收》,兵器工业出版社,北京,1991年。
2. 丁康生,化工环保,9(6),326(1989)。
3. 倪培德,《植物油制取与精炼》,中国食品出版社,北京,1989年。
4. 《化工生产流程图解》,上、下册,化学工业出版社,北京,1983年。
5. 《化学工程手册》,化学工业出版社,北京,1989年。
6. 程能林、胡闻声,《溶剂手册》,上、下册,化学工业出版社,北京,1986年。
7. 国家医药管理局上海医药设计院,《化工工艺设计手册》,上、下册,化学工业出版社,北京,1989年。
8. 罗依金,《化学工业的安全技术与防火技术》,化学工业出版社,北京,1958年。
9. 上海市化工轻工供应公司,《化学危险品应用手册》,化学工业出版社,北京,1992年。

rouguisuan、rouguiquan he rouguichun

肉桂酸、肉桂醛和肉桂醇 Cinnamic Acid, Cinnamaldehyde and Cinnamyl Alcohol

齐 欣 天津大学化学系

王 煜 山西大学化学系

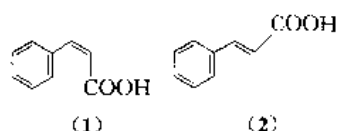
高鸿宾 天津大学化学系

1.	肉桂酸	640	2.3.3.	氧化反应	645
1.1.	概述	640	2.3.4.	芳环上的取代反应	645
1.2.	物理性质	640	2.4.	生产方法	645
1.3.	化学性质	640	2.4.1.	利用 Claisen-Schmidt 缩合反应生产	645
1.3.1.	羧基的性质	640	2.4.2.	从天然产物中提取	645
1.3.2.	碳碳双键的反应	640	2.4.3.	其他生产方法	645
1.3.3.	二聚反应	641	2.5.	经济概况	646
1.3.4.	芳环上的取代反应	641	2.6.	包装、贮存和运输	646
1.3.5.	分解反应	641	2.7.	产品规格及分析测试方法	646
1.3.6.	顺、反异构体的互变	641	2.8.	安全和毒性	646
1.4.	生产方法	641	2.9.	用途	646
1.4.1.	利用 Perkin 反应生产	641	2.10.	衍生物	646
1.4.2.	α,α -二氯甲苯生产法	642	3.	肉桂醇	646
1.4.3.	Claisen 酯缩合法	642	3.1.	概述	646
1.4.4.	肉桂醛氧化法	642	3.2.	物理性质	647
1.4.5.	苯乙烯法	642	3.3.	化学性质	647
1.5.	经济概况	642	3.3.1.	羟基的反应	647
1.6.	包装、贮存和运输	642	3.3.2.	碳碳双键的加成反应	647
1.7.	产品规格及分析测试方法	642	3.3.3.	氧化反应	647
1.8.	安全和毒性	642	3.4.	生产方法	647
1.9.	用途	643	3.4.1.	利用肉桂醛合成	647
1.10.	衍生物	643	3.4.2.	利用肉桂酸酯或肉桂醛的衍生物合成	647
2.	肉桂醛	644	3.4.3.	用天然产物合成	648
2.1.	概述	644	3.5.	包装、贮运及产品规格	648
2.2.	物理性质	644	3.6.	安全和毒性	648
2.3.	化学性质	644	3.7.	经济概况及用途	648
2.3.1.	羰基的反应	644	3.8.	衍生物	648
2.3.2.	碳碳双键的反应	645	参考文献		649

1. 肉桂酸

1.1. 概述

肉桂酸 (cinnamic acid) [621-82-9], 结构式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$, 学名 3-苯基-2-丙烯酸, (3-phenyl-2-propenoic acid) 俗称桂皮酸或桂酸。分子式 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, 分子量 148.16。肉桂酸存在顺式 [102-94-3] (1) 及反式 [140-10-3] (2) 两种异构体。



在自然界肉桂酸以游离酸或部分酯的形式存在于精油、松香、苏合香脂、妥卢香脂、秘鲁香脂以及古柯叶中^[1-11]。肉桂酸或其衍生物通常以其反式异构体的形式存在。

Trommsdorf 在 1780 年首次从肉桂油中分离出肉桂酸的晶体, 但他认为是苯甲酸, 直到 1835 年 Dumas 与 Peligot 才证实该化合物为肉桂酸。1856 年 Bertagnini 利用苯甲醛及乙酰氯成功地合成了肉桂酸^[1-2]。Billmann 在本世纪初, 首次证实了顺式肉桂酸的存在^[1-3]。

肉桂酸的生产方法主要有两种, 一种是用苯甲醛为原料经 Perkin 反应制备, 另一种是用 α, α -二氯甲苯与无水醋酸钠反应制备。

肉桂酸主要用作制造香料、感光树脂、化妆品及杀菌剂等。

1.2. 物理性质

反式肉桂酸为具有淡香脂气味的无色晶体, 微溶于水, 在极性有机溶剂中有较大的溶解度。其物理性质见表 1。

表 1 反式肉桂酸的物理性质

性 质	数 据
熔点, $^{\circ}\text{C}$	133
沸点, $^{\circ}\text{C}$	
101.3kPa	300
13.3kPa	173
密度, g/cm^3	
4 $^{\circ}\text{C}$	1.2475
180 $^{\circ}\text{C}$	1.0270
偶极矩, $\text{D}^{(1)}$	1.78
燃烧热, kJ/mol	4477

① $1\text{D}=3.33564 \times 10^{-30}\text{C} \cdot \text{m}$ 。

顺式肉桂酸具有 3 种结晶状态 (表 1.2)^[1-4], 其中最稳定的 1 种熔点 68°C , 熔点最低的 1 种肉桂酸最不稳

定, 可自发地转变为前者。

表 2 顺式肉桂酸 3 种结晶状态及其熔点

名 称	熔点, $^{\circ}\text{C}$
Liebermann 型别肉桂酸	68
Liebermann's allocinnamic acid	
Liebermann 型异肉桂酸	58
Liebermann's isocinnamic acid	
Erlenmeyer 型异肉桂酸	42
Erlenmeyer's isocinnamic acid	

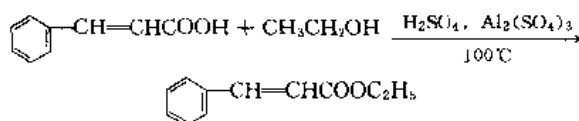
1.3. 化学性质

1.3.1. 羧基的性质

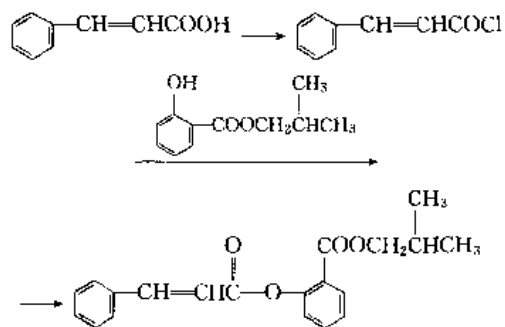
肉桂酸具有羧酸的典型性质, 具有酸性, 可生成盐、酯、酰卤、酸酐, 也可以转化为酰胺。

(1) 酸性 在室温下, 肉桂酸的酸性解离常数 K_{a} 为 3.5×10^{-5} ^[1-11]。它是一个较弱的酸, 可与碱反应而成盐。

(2) 酯化反应 肉桂酸可与醇在酸性条件下进行酯化反应, 生成肉桂酸酯。该反应也可在亚硫酸氯存在的条件下, 于室温下完成^[1-5]。肉桂酸酯是肉桂酸的重要衍生物, 大都可以用于食品及香料工业。



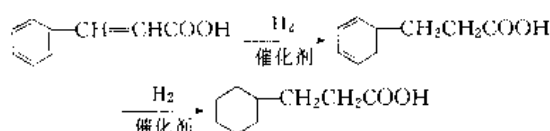
(3) 酰氯的生成 肉桂酸可与三氯化磷、五氯化磷或亚硫酸氯反应, 生成肉桂酰氯。肉桂酰氯是肉桂酸的一种重要衍生物, 它可与水杨酸异丁酯反应, 制取肉桂酰水杨酸异丁酯, 该酯可作为防晒剂使用^[1-6]。



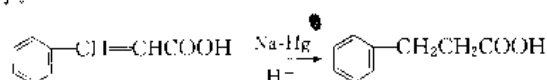
1.3.2. 碳碳双键的反应

肉桂酸分子中的碳碳双键可进行催化加氢或被化学试剂还原, 也可与卤素等进行加成反应。

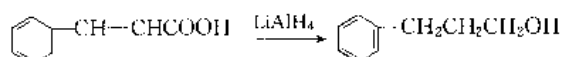
(1) 催化加氢及其他还原反应 肉桂酸经催化氢化反应可制得 β -苯丙酸, 进一步反应也可制得 β -环己基丙酸。



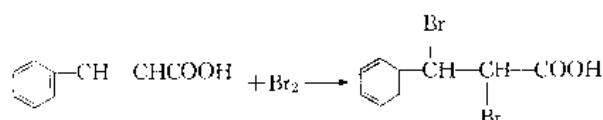
类似的还原反应也可在钠汞齐等化学还原剂存在下进行。



若使用氢化铝锂还原肉桂酸, 则碳碳双键与羧基同时被还原, 生成 3-苯基丙醇^[1,7]。

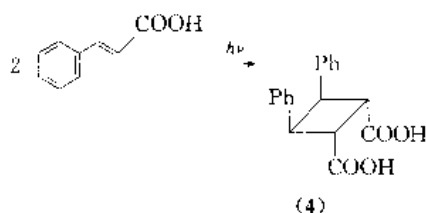
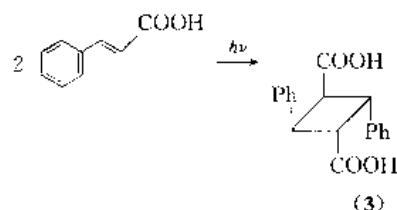


(2) 加成反应 肉桂酸可与卤素进行加成反应。例如, 在 0℃, 肉桂酸在四氯化碳中与溴反应, 生成 α , β -二溴代- β -苯丙酸, 收率 83~85%^[1,8]。



1.3.3. 二聚反应

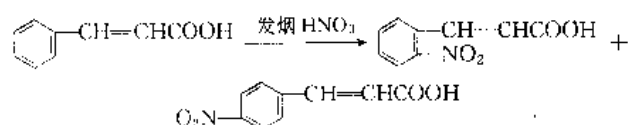
肉桂酸在阳光的照射下, 可二聚生成 α -吐星酸 (3) 和 β -吐星酸 (4)。



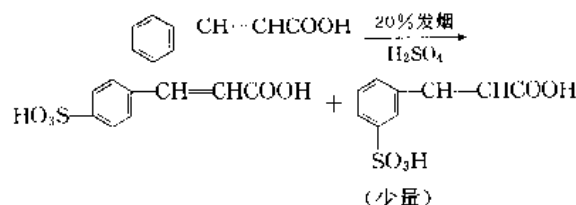
1.3.4. 芳环上的取代反应

肉桂酸的苯环上可进行硝化、磺化等反应, 但苯环上已有其他取代基的肉桂酸衍生物很少用肉桂酸经直接的亲电取代反应制备。

(1) 硝化 肉桂酸与发烟硝酸反应, 主要得到邻位和对位硝基衍生物。

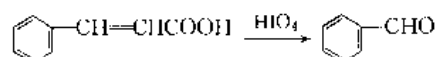


(2) 磺化 肉桂酸与发烟硫酸反应, 主要得到对位磺酸衍生物, 并混有少量间位产物。



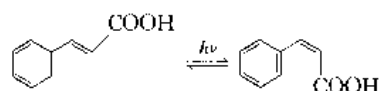
1.3.5. 分解反应

肉桂酸受热可分解为苯乙烯与二氧化碳, 用氧化剂氧化可得苯甲醛、苯甲酸等^[1,9]。此类反应实用价值较小, 但可用于肉桂酸的测定^[1,10]。例如:



1.3.6. 顺、反异构体的互变

反式肉桂酸在苯溶液中经紫外线照射, 可部分转变成顺式异构体, 两者处于平衡状态。

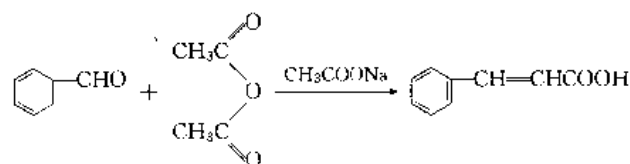


1.4. 生产方法

在工业生产上肉桂酸(主要为反式异构体)主要用苯甲醛为原料经 Perkin 反应制取, 另外也可用 α , α -二氯甲苯为原料制取。其他有工业价值的合成方法主要有: 用苯甲醛经 Claisen 酯缩合反应制取肉桂酸酯, 然后水解得肉桂酸的方法; 肉桂醛氧化法; 利用苯乙炔制取肉桂酸酯, 然后水解的方法。

1.4.1. 利用 Perkin 反应生产

Perkin 反应是最早的具有工业生产价值的肉桂酸的合成方法。该反应是在醋酸钠或醋酸钾催化下, 用苯甲醛与乙酸酐缩合制肉桂酸。



对于该反应的机理以及反应条件(包括物料比例、反应温度、催化剂等)对该反应的影响, 已经进行了充分的研究^[1,11], 且已证实, 微量的吡啶对该反应有催化作用^[1,12]。

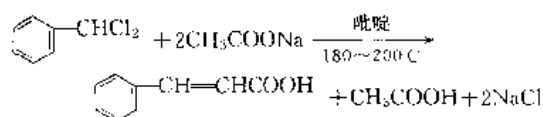
在实际生产过程中, 将乙酸钠、乙酸酐与苯甲醛(摩尔比 1.0 : 1.5 : 1.0)在装有搅拌器的夹套反应釜中, 于 170℃ 反应 8~10h。在反应过程中, 利用分馏装置, 将反应过程中产生的醋酸蒸出反应器并使乙酸酐返回反应釜。反应结束后, 在搅拌条件下, 用碳酸钠溶液将反应混合物调至碱性。用水蒸气蒸馏除尽未反应的苯甲醛, 并用

活性炭脱色。该反应液经过滤后,在酸化釜中用浓盐酸酸化,并迅速加入碎冰冷却,使肉桂酸沉淀析出。产品用离心机甩干,并用冷水洗涤,然后干燥。利用该法生产的肉桂酸熔点为 $131\sim 133^{\circ}\text{C}$,苯甲醛的转化率可达 85% 左右,而且其生产过程无污染问题。

1.4.2. α,α -二氯甲苯生产法

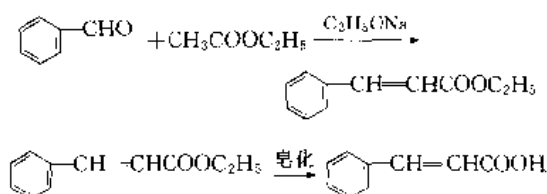
α,α -二氯甲苯与醋酸碱金属盐在碱性介质中加热反应,可高收率地制取肉桂酸。此法已有专利报道^[1,12],并已实现了工业化。

在实际生产过程中,用 α,α -二氯甲苯与醋酸钠在吡啶存在下,于 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 条件下反应,制取肉桂酸。该反应使用的原料为比苯甲醛更廉价的 α,α -二氯甲苯,它是生产氯化苯的副产物。该反应的收率可达 80% 以上,可与具有成熟工艺的 Perkin 法相比美。



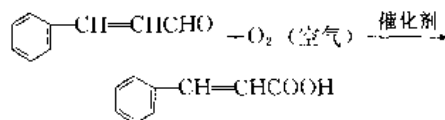
1.4.3. Claisen 酯缩合法

苯甲醛与醋酸酯在强碱(醇钠或醇钾)作用下,经 Claisen 酯缩合反应,首先生成肉桂酸酯,再经皂化制取肉桂酸。



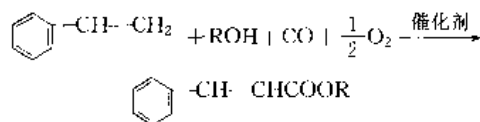
1.4.4. 肉桂醛氧化法

苯甲醛与乙醛经 Claisen-Schmidt 反应,可制取肉桂醛。肉桂醛可在催化剂存在下,用空气中的氧气氧化,制取肉桂酸。常用的催化剂有银^[1,14]、钨-碳^[1,15]等。



1.4.5. 苯乙烯法

苯乙烯在催化剂的作用下,与醇、一氧化碳及氧气等反应,可合成肉桂酸酯。常用的催化剂有钨^[1,16]、钨^[1,17]等。所得的肉桂酸酯再经皂化反应即可制得肉桂酸。



1.5. 经济概况

全世界肉桂酸的年产量可达几千吨以上,德国、荷兰及美国为主要生产国^[1,18]。50% 以上的肉桂酸用于制备感光树脂的主要原料肉桂酸乙烯酯,25% 左右用于合成肉桂酸酯,10% 左右直接用于香料,而其余 15% 左右的肉桂酸用于医药及其他方面^[1,19]。

1.6. 包装、贮存和运输

肉桂酸通常包装在塑料编织袋或铁桶中,小包装(2.5kg 以下)的产品一般采用瓶装。肉桂酸作为精细化工产品,在贮存和运输过程中无特殊要求。

1.7. 产品规格及分析测试方法

中国的国家标准中目前尚无合成肉桂酸的质量标准。美国的质量标准见表 3^[1,20]。

表 3 美国肉桂酸质量标准

指 标	工业品	食品级
熔点, $^{\circ}\text{C}$	132~134	133
含水量, % \leq	0.2	
灰分, % \leq	0.25	
肉桂酸含量①, % \geq	98.5	99
气味	芳香	
外观	无色至淡黄色结晶	
氯含量, % \leq		0.005

① 滴定法测定。

含量测定采用 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液,滴定溶于乙醇-水混合溶液中的样品,指示剂一般采用苯酚红或酚酞。

$$A = \frac{NV \times 14.815}{W}$$

式中 A ——肉桂酸含量, %;

N ——氢氧化钠溶液的浓度, mol/L;

V ——消耗氢氧化钠溶液的体积, ml;

W ——称取样品重量, g。

其他各项指标(熔点、含水量、灰分及氯化物含量等)均可采用常规方法测定。

1.8. 安全和毒性

肉桂酸在食品、化妆品及医药制品中应用时,一般认为是安全的。但对皮肤有轻微的过敏反应。

肉桂酸急性毒性不大,大鼠 LD_{50} (经口)超过 2.5g/kg,兔子 LD_{50} (经皮)超过 5.0g/kg,肉桂酸与擦伤或未受伤的兔子皮接触 24h,只有轻度刺激。4% 的肉桂酸凡士林膏对人体无过敏反应。

1.9. 用途

由于肉桂酸可用来生产光敏感光树脂的主要原料肉桂酸乙烯酯,所以近年来其用量极大地增加了。它可用于制造抗光蚀胶片涂料^[1.21,1.22],用于彩色照相^[1.23],用于制造投影底片^[1.24],用于静电复印^[1.25]等。肉桂酸苯酯可用于照相印刷^[1.26]。

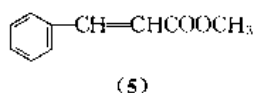
肉桂酸及其酯类衍生物(见1.10.)作为香料^[1.27],主要用于食品及化妆品行业。在医药领域,肉桂酸可用作肌肉松弛剂和止痛剂^[1.28~1.39];可用作冠心病药心可变的中间体,还可用于制造局部麻醉剂、杀菌剂、止血药等。

肉桂酸还有一些其他用途,可用于合成防晒剂^[1.7,1.31];在分子工业中,可与丙烯酸酯共聚^[1.32];肉桂酸Pb、Cd及Zn盐可用于玻璃共聚物的制造^[1.33];肉桂酸可用于制备阻燃剂^[1.34,1.35];肉桂酸在农业生产中可用作杀真菌剂^[1.36,1.37]、杀虫剂^[1.38]、植物生长调节剂^[1.39]以及水果、蔬菜等的保鲜剂^[1.40];它可用作镀铜、镀锡、镀锌等的光亮剂^[1.41,1.42];它可用作铁在中性或碱性介质中对氯的防腐剂^[1.43];肉桂酸可用于合成靛蓝类染料^[1.44];肉桂酸的衍生物可用于钢铁对硫酸的缓蚀剂^[1.45];肉桂酸可用于制造内燃机润滑油^[1.46];还有报道它可作为混凝土增强剂^[1.47]。

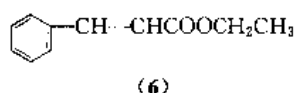
1.10. 衍生物

肉桂酸酯是肉桂酸的重要衍生物。

(1) 肉桂酸甲酯 肉桂酸甲酯(methyl cinnamate)(5),分子量162.18。常见的为反式体,熔点36℃,沸点254~255℃,一般用肉桂酸与甲醇在硫酸存在下回流制备,收率约70~90%^[1.48]。肉桂酸甲酯存在于多种天然产物中。主要作定香剂,用于肥皂、洗涤剂 and 食品。

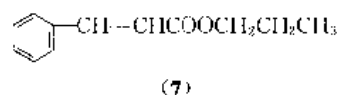


(2) 肉桂酸乙酯 肉桂酸乙酯(ethyl cinnamate)(6),分子量176.22。外观为几乎无色的油状液体,熔点7~12℃,沸点271~272℃。一般用肉桂酸与乙醇在硫酸存在下经直接酯化制备,收率约60%;也可由苯甲醛与乙酸乙酯在乙醇钠作用下制备,收率约70%^[1.49]。肉桂酸乙酯存在于多种天然产物(如天然苏合香)中,具有蜜、桃及杏的香气。主要用于香粉、香水及食品香料。

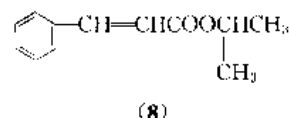


(3) 肉桂酸丙酯 肉桂酸丙酯(propyl cinnamate)(7),分子量190.24。外观为无色、粘稠的液体,熔点13℃,沸点283~284℃。一般用肉桂酸与丙醇在酸存在下直接酯化制备。自然界尚未发现其存在。具有桃、杏及

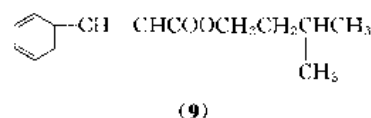
酒的香气,主要用作食品香料。



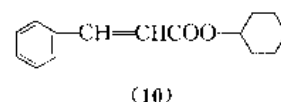
(4) 肉桂酸异丙酯 肉桂酸异丙酯(isopropyl cinnamate)(8),分子量190.24。外观为无色、粘稠的液体,沸点268~270℃。一般用肉桂酸与异丙醇经酯化反应制备。自然界尚未发现其存在。具有琥珀香气及果香的气味,主要用作食品香料。



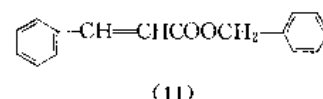
(5) 肉桂酸异戊酯 肉桂酸异戊酯(isoamyl cinnamate)(9),分子量218.29。外观为无色至淡黄色液体。一般用肉桂酸与异戊醇酯化制备。自然界有少量存在。具有可可香味,一般用作食品香料。



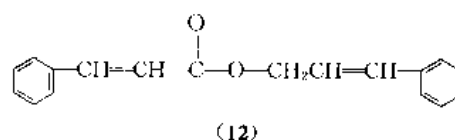
(6) 肉桂酸环己酯 肉桂酸环己酯(cyclohexyl cinnamate)(10),分子量230.31。外观为无色粘稠液体,遇冷即固化,熔点28℃,沸点195℃(1.6kPa)。一般采用肉桂酸与环己醇酯化制备。自然界尚未发现其存在。具有桃、樱桃及杏仁香气,一般用作食品香料。



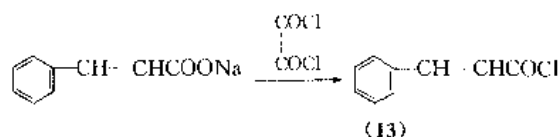
(7) 肉桂酸苄酯 肉桂酸苄酯(benzyl cinnamate)(11),分子量238.29。外观为白色至苍黄色易融结晶固体,反式异构体熔点35~36℃,顺式异构体熔点30℃。一般采用肉桂酸及苄醇经酯化反应制备,或由肉桂酸钠与氯化苄在二乙胺催化下加热制备,收率85%。存在于秘鲁香脂、吐鲁香脂以及安息香和苏合香油中。具有甜香香气及蜜香味,在香精中用作定香剂以及皂用、化妆、食用香精的调香原料。



(8) 肉桂酸肉桂酯 肉桂酸肉桂酯(cinnamyl cinnamate)(12),分子量264.31。外观为低熔点结晶固体,熔点44℃。主要从天然产物(如苏合香脂)中提取得到。合成方法是用肉桂醛与乙醇铝反应制取。具有特殊的香味,一般用作食品及其他行业的香料。

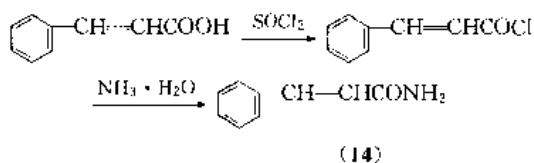


(9) 肉桂酰氯 肉桂酰氯 (cinnamoyl chloride) (13), 分子量 166.61。外观为白色或微黄色针状结晶, 熔点 $37\sim 38^{\circ}\text{C}$, 沸点 257.5°C 。在工业生产中, 由肉桂酸钠与乙二酰氯反应而得, 收率 $75\sim 90\%$ 。



肉桂酰氯主要用作有机合成中间体。还可用作测定微量水分的试剂。

(10) 肉桂酰胺 肉桂酰胺 (cinnamamide) (14), 分子量 147.18。外观为白色结晶, 熔点 147°C 。工业制备方法为:

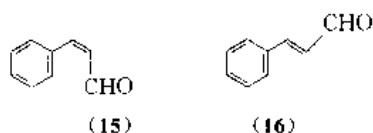


用作有机合成中间体。

2. 肉桂醛

2.1. 概述

肉桂醛 (cinnamaldehyde) (3-phenyl-2-propenal) [104-55-2], 学名 3-苯基-2-丙烯醛, 结构式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$, 分子式 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$, 分子量 132.16。肉桂醛有顺式 [57194-69-1] (15) 及反式 [14371-10-9] (16) 两种异构体。



在自然界, 肉桂醛主要存在于中国肉桂油和斯里兰卡肉桂油中^[2, 1-2, 2]。肉桂醛通常以其反式异构体的形式存在。在工业生产中, 肉桂醛主要用苯甲醛和乙醛在碱性条件下经羟醛缩合反应制备。

肉桂醛主要用于香料工业, 用在食品、饮料、药品、造酒及化妆品中。

2.2. 物理性质

肉桂醛为具有特殊香味的淡黄色流动液体, 暴露在光及空气中会逐渐变成深褐色的粘稠液体。肉桂醛微溶于水, 不溶于石油醚, 在乙醚溶液中无限混溶, 在乙醇-水混合溶液中有较大的溶解度 (50%乙醇溶液 25 份可溶解 1 份肉桂醛, 70%乙醇溶液 2~3 份可溶解 1 份)。肉桂醛可随水蒸气一同蒸出。

反式肉桂醛的物理性质见表 4。

表 4 反式肉桂醛的物理性质

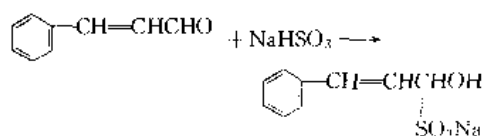
性 质	数 据
熔点, $^{\circ}\text{C}$	-7.5
沸点, $^{\circ}\text{C}$	
101.3kPa	252 (有部分分解)
2.7kPa	128~130
密度 (20 $^{\circ}\text{C}$), g/cm^3	1.1102
折射率 n_D^{20}	1.61949

2.3. 化学性质

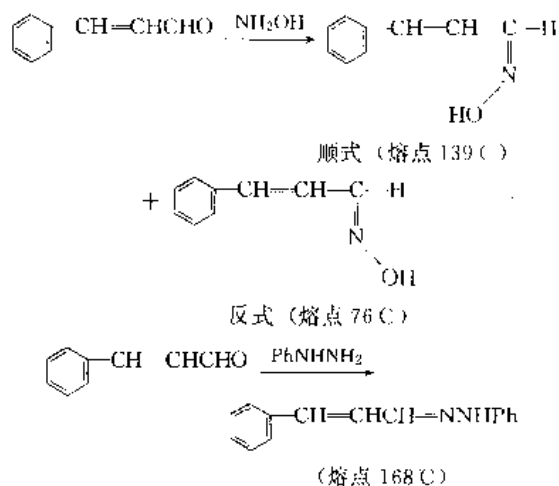
2.3.1. 羰基的反应

肉桂醛具有醛的典型性质, 可与亲核试剂进行加成反应。

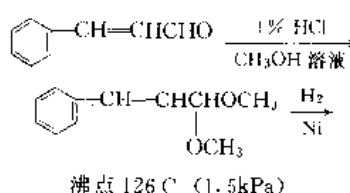
(1) 与亚硫酸氢钠反应 肉桂醛可与饱和亚硫酸氢钠水溶液反应, 生成 α -羟基磺酸钠。这是工业生产中提纯肉桂醛或从天然产物中分离肉桂醛的主要方法。

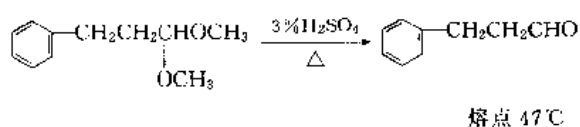


(2) 与氨基衍生物反应 肉桂醛中的羰基可与苯肼、2,4-二硝基苯肼、肟胺及氨基脲等氨基衍生物反应, 生成相应的产物。

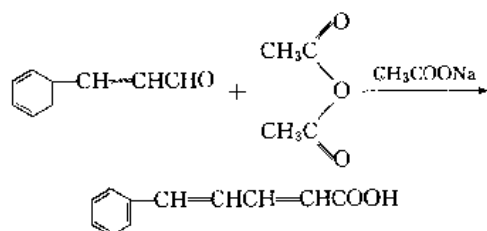


(3) 形成缩醛的反应 在酸催化的条件下, 肉桂醛可与醇反应形成缩醛。这也是制备氯化肉桂醛时保护羰基的有效方法。

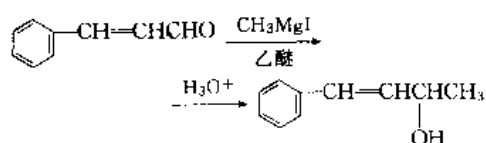




(4) 缩合反应 肉桂醛分子中的羰基也可与亲核试剂进行缩合反应, 例如它可以进行 Perkin 反应。



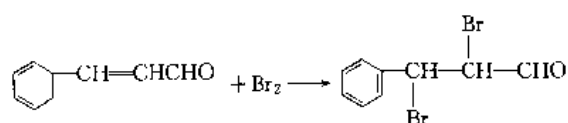
(5) 与 Grignard 试剂反应



另外, 肉桂醛作为一种 α, β -不饱和醛也可进行 Micheal 加成反应。

2.3.2. 碳碳双键的反应

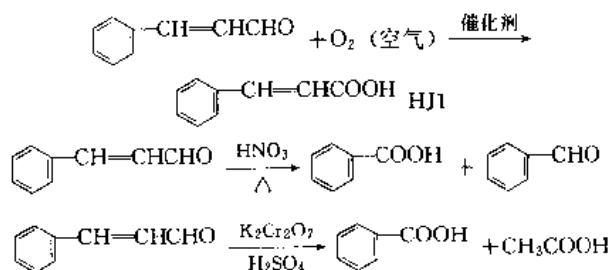
肉桂醛分子中的碳碳双键可进行催化加氢反应, 也可与卤素 (Cl_2 、 Br_2 等) 进行加成反应。



该二卤化物 (PhCHXCHXCHO) 可重排生成 α -卤代肉桂醛 ($\text{PhCH}=\text{CXCHO}$)。

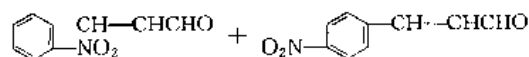
2.3.3. 氧化反应

肉桂醛分子中的羰基及碳碳双键均易被氧化, 依反应条件的不同, 氧化产物可分别为肉桂酸、苯甲醛、苯甲酸及乙酸等^[2-3]。



2.3.4. 芳环上的取代反应

肉桂醛的芳环上易发生亲电取代反应。

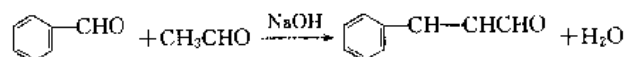


2.4. 生产方法

在工业生产上, 肉桂醛主要用苯甲醛经缩合反应制取, 另外也可从天然物质中提取。其他的合成方法也有报道, 但尚未实现工业化。

2.4.1. 利用 Claisen-Schmidt 缩合反应生产

该反应是在稀氢氧化钠催化下, 苯甲醛与乙醛缩合生成肉桂醛。



为防止乙醛自身进行羟醛缩合反应, 使用过量的苯甲醛, 并缓慢滴加乙醛^[2-4]。

在实际生产中, 在反应釜中加入 133kg 苯甲醛、400kg 水, 于 20℃ 加入 40~50% 氢氧化钠 10kg, 滴加乙醛 66.6kg。继续搅拌反应 5h, 并加入 40~50kg 苯。分层, 取有机层中和, 减压蒸馏, 收集 130℃ (2.7kPa) 馏分, 得肉桂醛 55~60kg。回收苯甲醛 80kg^[2-5]。

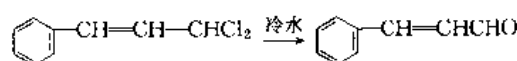
2.4.2. 从天然产物中提取

用肉桂油、桂皮油等富含肉桂醛的天然油与饱和亚硫酸氢钠反应, 生成相应的 α -羟基磺酸钠盐。然后将该 α -羟基磺酸钠盐结晶分解, 精馏得肉桂醛^[2-5]。

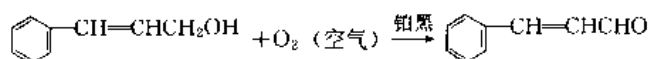
2.4.3. 其他生产方法

下述合成方法虽有报道^[2-1], 但尚未实现工业化, 现用反应式表述如下。

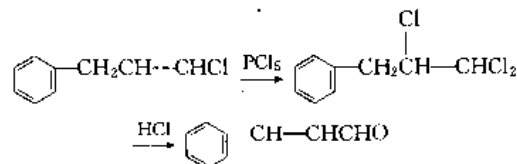
(1) 二氯化物水解法



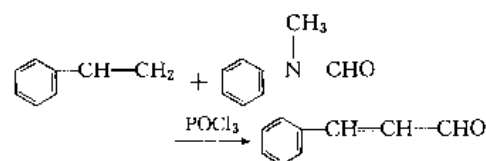
(2) 肉桂醇氧化法



(3) 1-氯-3-苯基丙烯法^[2-6]



(4) 苯乙烯法^[2-7]



2.5 经济概况

目前全世界肉桂醛的年产量不详,但据美国财税委员会的报告,美国曾达到年产800t的水平。中国的上海香料厂和天津香料厂曾有生产。

2.6 包装、贮存和运输

肉桂醛通常采用铁桶或坛包装,小包装(2.5kg以下)的产品一般采用瓶装。肉桂醛在贮存时一般要求充满包装容器,并且避光、避免强热。该产品在其运输过程中一般无其他特殊要求。

2.7 产品规格及分析测试方法

中国的国家标准中目前尚无合成肉桂醛的质量标准。美国工业品的质量标准见表5。

表5 美国肉桂醛(工业品)质量标准

指 标	数 据
肉桂醛含量 ^① , % \geq	98
密度(25℃), g/cm ³	1.048~1.052
折射率 n_D^{20}	1.618~1.623
氯化物含量	符合标准 ^②
烃类化合物含量	符合标准 ^③

① 用肟化法测定。

② 氯化物测定方法:取1ml肉桂醛依次用异丙醇、硝酸及硝酸银溶液处理,加热至沸5min后形成乳状产物。再取0.1ml 0.01mol/L的盐酸用同样方法处理,也形成乳状产物。肉桂醛应低于对比试验的乳浊程度。

③ 与亚硫酸氢钠形成加成物后,无剩余油物^[2-1]。

日本规定用于食品的肉桂醛含量应 $\geq 98\%$,而用于化妆品的含量应 $\geq 97\%$ ^[2-8]。

2.8 安全和毒性

肉桂醛在食品、化妆品及医药制品中应用时,一般认为是安全的。

肉桂醛对皮肤刺激性较强,直接涂布会损伤表皮。对粘膜也有强烈的刺激作用,特别是进入眼内会引起剧烈疼痛,最大时会造成失明。急性毒性不大,大鼠(经口)LD₅₀为2220mg/kg,小鼠(经皮)LD₅₀为715mg/kg^[2-9]。

2.9 用途

肉桂醛主要用于香料工业,在食品、饮料、医药制品及酒类中均有应用,在日用品及化妆品中也有应用。肉桂醛也是合成肉桂醇及氯化肉桂醇的主要原料。

肉桂醛还可用于电镀过程,是多种金属及合金电镀(或复合电镀)的添加剂(或光亮剂)。例如,它可用于镀锌的光亮剂^[2-10,2-11],镀铅-锡合金的电镀添加剂^[2-12],以

及镀镍、铜等的光亮剂^[2-13]。

肉桂醛还有一些其他用途。例如,它可用于高分子化合物的改性^[2-14],可用作金属在硫酸中的缓蚀剂,可用于照相胶片的制造及彩色摄像的冲印过程,它可用作白蚁的引诱剂并可用作含水燃油的杀菌剂^[2-15]。

2.10 衍生物

肉桂醛的最重要的衍生物为 α -戊基肉桂醛^[122-407]。自然界尚未发现其存在。该化合物为淡黄色液体,具有花似的淡油脂气味,稀释后呈茉莉香味。该化合物不稳定,需加入抗氧化剂保护。 α -戊基肉桂醛分子量202.30,沸点140℃(0.7kPa),密度(20℃)0.9710g/cm³,折射率 n_D^{20} 1.5381。

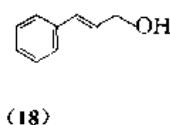
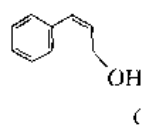
在工业上, α -戊基肉桂醛主要用苯甲醛与庚醛经缩合反应制备。它作为香料被大量使用,主要用于香皂及日用品中。

肉桂醛的其他衍生物,如 α -甲基、 α -己基肉桂醛等也常用作香料。其中 α -己基肉桂醛具有轻微的油脂气息及花香,带有一些草药香,具有明显的茉莉香韵。与 α -戊基肉桂醛相似,需加稳定剂以防氧化。由过量苯甲醛与辛醛在碱性条件下缩合制得。分子量216.32,沸点174~176℃(2kPa),密度(20℃)0.9500g/cm³,折射率 n_D^{20} 1.5268。

3. 肉桂醇

3.1 概述

肉桂醇(cinnamyl alcohol)^[104-54-1],学名3-苯基-2-丙烯-1-醇(3-phenyl-2-propen-1-ol),结构式C₆H₅CH=CHCH₂OH,分子式C₉H₁₀O,分子量134.18。肉桂醇有顺式(17)及反式^[4407-36-7](18)两种异构体。



在自然界肉桂醇主要以肉桂酸肉桂酯的形式存在于苏合香脂和秘鲁香脂^[3-1]以及中国肉桂皮油^[3-2]中。以前从未发现天然的游离肉桂醇,但目前已在苹果花及葡萄汁等多种天然产物中发现其存在^[3-3,3-4]。肉桂醇或其衍生物通常以其反式异构体的形式存在。

肉桂醇的生产方法主要分两类,一类是用肉桂醛或肉桂酸酯还原制取;另一类是用天然肉桂酸肉桂酯经碱性水解而得到。

肉桂醇及其衍生物主要用作香料及定香剂,也用于制药等行业。

3.2. 物理性质

反式肉桂醇为具有类似风信子类膏香香气的无色结晶,微溶于水,在醇和醚中有较大的溶解度。其物理性质见表 6。

表 6 反式肉桂醇的物理性质

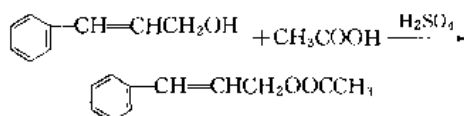
性 质	数 据
熔点, °C	33 (冰点不低于 31 °C)
沸点, °C	
101.3 kPa	257
1.9 kPa	142~145
1.3 kPa	127~128
密度, g/cm ³	
35 °C	1.0338
20 °C	1.0440
折射率 <i>n</i> _D	
33 °C	1.5758
20 °C	1.5819

顺式肉桂醇又称为别肉桂醇 (allocinnamyl alcohol), 该化合物为液体, 沸点 115 °C (0.67 kPa)。

3.3. 化学性质

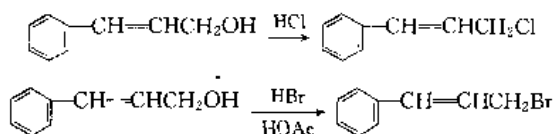
3.3.1. 羟基的反应

肉桂醇具有醇的典型性质, 它可与有机酸进行酯化反应, 生成相应的酯。



各种羧酸肉桂酯有些可以用于香料工业, 是肉桂醇的重要衍生物。

肉桂醇也可与氢卤酸等发生取代反应, 生成相应的肉桂基卤化合物。



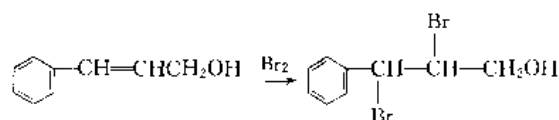
其中肉桂基氯是一种常用的化工原料, 是肉桂醇的重要衍生物。

3.3.2. 碳碳双键的加成反应

肉桂醇经催化加氢反应, 可制成氢化肉桂醇, 进一步还原可得 3-环己基丙醇。氯化肉桂醇及其酯类衍生物也可用作香料。

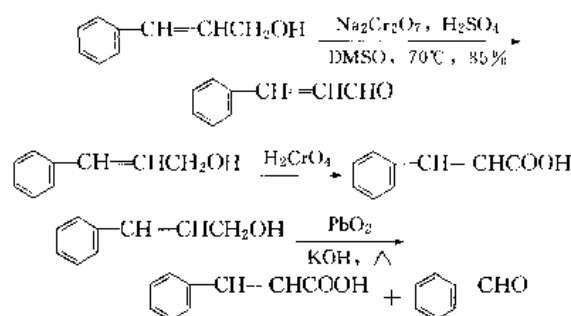
肉桂醇也可与卤素进行加成反应, 生成相应的二卤

化物。



3.3.3. 氧化反应

肉桂醇分子中的羟基及碳碳双键均可被氧化剂氧化, 肉桂醇可被氧化成肉桂醛^[3,5]、肉桂酸、苯甲醛及苯甲酸等。



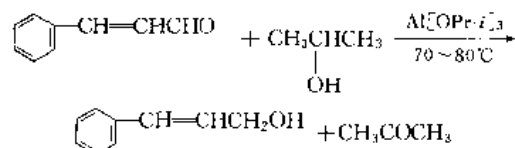
肉桂醇脱氢也可生成肉桂醛。

3.4. 生产方法

在工业生产过程中, 肉桂醇(主要为反式异构体)多用肉桂醛、肉桂酸酯或肉桂醛的衍生物经还原反应制取。少数肉桂醇是用苏合香脂(主要成分为肉桂酸肉桂酯)经水解反应制取的。利用天然产物生产的肉桂醇用作香料, 其品质较高, 但价格也偏高。

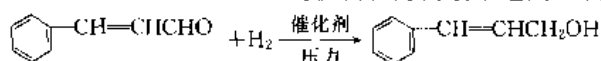
3.4.1. 利用肉桂醛合成

利用肉桂醛经还原反应合成肉桂醇时, 最常用的是采用 Meerwein Poudorf 还原法。



该反应也可在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}-\text{Al}[\text{OC}_2\text{H}_5]_3$ 及苄醇-苄醇铝^[3,6]的体系中进行。该类反应的理论收率 85%^[3,7]。

另外一种还原方法是进行选择性的催化加氢反应。催化剂在反应中起着重要作用, 过去曾使用铂黑-氯化亚铁-醋酸锌复合催化剂^[3,8], 现在更有效的方法是使用钨(Os)-碳催化剂^[3,9,3,10], 它可使肉桂醇的收率达到 95%。

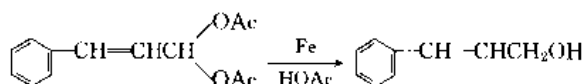


还可采用碱金属硼氢化物还原肉桂醛, 可得高产率的肉桂醇^[3,11]。

3.4.2. 利用肉桂酸酯或肉桂醛的衍生物合成

利用此类化合物合成肉桂醇时, 主要采用溶解金属

还原法。该法也适用于肉桂醛的还原。



3.4.3. 用天然产物合成

将含有肉桂酸肉桂酯的苏合香脂在等量的 10% 苛性钠溶液中皂化 5h, 得到水解产物肉桂醇和肉桂酸钠盐。再用乙醚萃取肉桂醇, 并经减压蒸馏提纯而得^[3, 12]。

3.5. 包装、贮运及产品规格

肉桂醇一般采用铁桶包装, 小包装的产品 (2.5kg 以下) 通常采用瓶装。

肉桂醇作为精细化工产品, 在贮存和运输过程中无特殊要求。

因为肉桂醇主要用于香料工业, 所以目前只有此类标准。中国 GB 2760—86 规定肉桂醇为暂时允许使用的食品香料, 其质量指标见表 7。

表 7 肉桂醇的质量标准

指 标	FCC (1981)	QB 788—81
含量, % ≥	98.0	98
凝固点, °C ≥	31	33
游离醛 (以肉桂醛计), % ≤	1.5	1
氯化物试验	阴性	
醇中溶解度		1g 溶于 4ml 50% 乙醇

3.6. 安全和毒性

肉桂醇在食品、化妆品及香皂中使用时, 一般认为是安全的。但它在食品中使用时, 一般有最高用量的限制。例如, 在饮料中使用时应 ≤ 8.8ppm, 在糖果中使用时应 ≤ 17ppm。

肉桂醇的急性毒性不大, 其毒性指标为: ADI 1.25mg/kg(CE), LD₅₀ 1330mg/kg(小鼠, 经皮)。

3.7. 经济概况及用途

肉桂醇在中国的上海及天津香料厂均有生产, 但产量不详。据美国财税委员会报告, 其肉桂醇的年产量曾达到近 150t。

肉桂醇主要用于香料工业, 它具有极强的定香作用, 是调配风信子、茉莉、丁香、百合、水仙及玫瑰等香精不可缺少的香料。另外, 肉桂醇也是制造各种羧酸肉桂酯及氢化肉桂醇的中间体, 它们也是重要的香料。

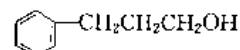
在医药工业中, 肉桂醇是合成抗生素氯霉素的主要原料^[3, 13]。

肉桂醇还有其他一些用途。可用于制造谷物等农作

物根部害虫的诱杀剂^[3, 14, 15]; 用于制造光敏树脂^[3, 16]; 用于印刷制版^[3, 17]; 用于杀灭蚊卵、电镀添加剂、植物生长调节等。

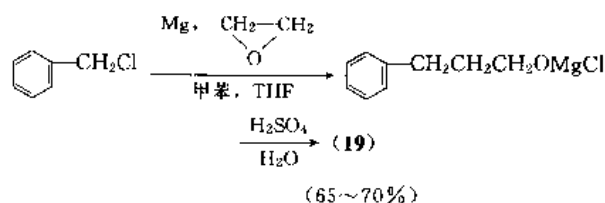
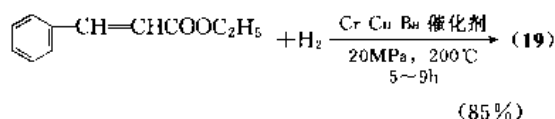
3.8. 衍生物

(1) 二氢化肉桂醇 二氢化肉桂醇 (19), 学名 3-苯基-1-丙醇 (3-phenyl-1-propanol)^[3, 18]。分子量 136.19。该化合物为微粘性无色液体, 沸点 235°C、119°C (1.6kPa), 密度 20°C 时 1.008g/cm³、25°C 时 0.995g/cm³, 折射率 n_D^{20} 1.5278、 n_D^{25} 1.5357。微溶于水, 在乙醇中有较大的溶解度。



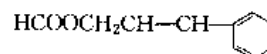
(19)

在工业生产中, 氢化肉桂醇主要通过催化氢化肉桂醛或肉桂酸酯, 或者采用 Grignard 试剂制备^[3, 19]。



氢化肉桂醇少量以游离或酯的状态存在于安息香树脂和秘鲁香脂等树脂和香脂中, 在许多水果和肉桂中已被鉴定出来。它作为香料, 可用于食品等行业, 氢化肉桂醇的一些脂肪酸酯也是香料化合物。肉桂醇在医药工业中是合成中枢及骨骼肌松弛剂——强筋松的中间体。

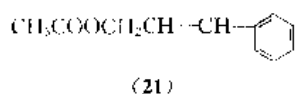
(2) 甲酸肉桂酯 甲酸肉桂酯 (cinnamyl formate) (20)^[3, 20], 分子量 162.19。该化合物为具有肉桂似香气的无色至微黄色液体, 有苦味, 沸点 250°C。混溶于乙醇、乙醚及氯仿等有机溶剂, 几乎不溶于水。一般用肉桂醇与甲酸直接酯化制取。用于食品行业, 中国规定的质量标准 (FCC, 1983) 为: 含量 ≥ 92.0%, 折射率 n_D^{20} 1.550~1.556, 相对密度 d_4^{25} 1.074~1.079, 酸值 ≤ 3.0, 肉桂醇含量 ≤ 8.0%。甲酸肉桂酯主要用于调配草莓、桃及香蕉等香精。



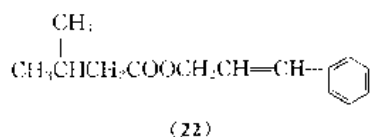
(20)

(3) 乙酸肉桂酯 乙酸肉桂酯 (cinnamyl acetate) (21), 分子量 176.21。是具有淡香脂香气的无色或略带黄色液体。沸点 265°C、145~146°C (2.0kPa)、139~140°C (1.3kPa), 密度 (20°C) 1.0520g/cm³, 折射率 n_D^{20} 1.5420。反式乙酸肉桂酯主要存在于肉桂油中, 是一

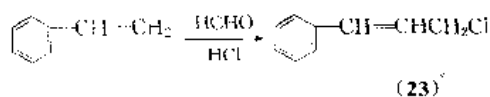
种很重要的羧酸肉桂酯。一般由乙酸与肉桂醇在硫酸催化下酯化制备。是一种很好的定香剂,用于丁香、茉莉等花香型和东方型香料中。在食品香精中用它提供肉桂-果香香味。用于配制皂用、日用化妆品香精、香水定香剂及调香成分。作为食用香料纯度应在98%以上。



(4) 异戊酸肉桂酯 异戊酸肉桂酯 (cinnamyl isovalerate) (22)^[1,2], 分子量218.30。该化合物为具有青草和苹果香气的无色至微黄液体, 沸点313℃。混溶于乙醇、乙醚及氯仿等有机溶剂, 几乎不溶于丙二醇、甘油和水等。一般用肉桂醇与异戊酸直接酯化制取。用于食品行业, 国家规定的质量指标(FCC, 1983)为: 含量≥95.0%, 折射率 n_D^{20} 1.518~1.524, 相对密度 d_4^{20} 0.991~0.996, 酸值≤3.0。异戊酸肉桂酸酯主要用于调配苹果和草莓型香精。



(5) 肉桂基氯 肉桂基氯 (cinnamyl chloride) (23)^[1,2], 分子量152.62。该化合物为针状结晶或无色液体。熔点8~9℃, 沸点125~126℃(2.9kPa), 密度1.0926g/cm³, 折射率1.5851。能与醇、醚无限混溶, 易溶于丙酮, 能溶于苯, 但不溶于水。在工业生产中, 肉桂基氯主要用苯乙烯经氯甲基化反应制取。



肉桂基氯主要用作有机合成中间体, 可用于制药行业。

参考文献

- [1.1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 6, p. 142, 1979.
- [1.2] "Ullmann", 5th ed., vol. A7, p. 99, 1987.
- [1.3] Büllmann, E., *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **42**, 182 (1909); **43**, 568 (1910).
- [1.4] Rubin-on, H. V. N. et al., *J. Chem. Soc.*, 1453 (1933).
- [1.5] Kumar, B. et al., *Synthetic Communication*, **14** (14), 1359 (1984).
- [1.6] US 2974089 (1961), Alexander, E. et al. (Revlon Inc.).
- [1.7] Fukuoka, S. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **11**, 1929~1932 (1986).
- [1.8] Blatt, A. H., "Org. Syn. Coll.", vol. II, p. 270, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1943.

- [1.9] "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 5, p. 517, 1964.
- [1.10] Chatterjee, A. et al., *Anal. Chem.*, **28**, 878 (1956).
- [1.11] Johnson, J. R., "Organic Reactions", vol. 1, pp. 210~265, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1942.
- [1.12] Bacharach, G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 3333 (1928).
- [1.13] JP-Kokai 73081830 (1973), Shinoda, K. et al. (Kureha Chemical Ind. Co.).
- [1.14] FR 1113852 (1954), (Union Carbide and Carbon Corp.).
- [1.15] FR 2069836 (1969), (Rhône-Poulenc).
- [1.16] JP-Kokai 82070836 (1980), (Ube Ind.).
- [1.17] JP-Kokai 81071039 (1979), (Mitsubishi Chem. Ind.).
- [1.18] 同 [1.2], p. 101.
- [1.19] 化学工业部科学技术情报研究所编, 《世界精细化工手册》, 487页, 化学工业部科学技术情报研究所, 西安, 1982年。
- [1.20] 同 [1.1], p. 144.
- [1.21] US 2570285 (1954), 2670286 (1954), 2670287 (1954), Minsk, L. M. et al. (Eastman Kodak Co.).
- [1.22] US 3148064 (1964), Rauner, F. J. et al. (Eastman Kodak Co.).
- [1.23] US 3255002 (1966), Rogers, H. G. (Polaroid Corp.).
- [1.24] US 3218168 (1965), Workman, W. R. (3M Co.).
- [1.25] US 3307941 (1967), Gundlach, R. W. (Xerox Corp.).
- [1.26] US 3387976 (1968), Sorkin, J. L. (Harris Intertype Corp.).
- [1.27] 安家驹, 王伯英合著, 《实用精细化工辞典》, 292页, 轻工业出版社, 北京, 1988年。
- [1.28] US 2954373 (1960), Shapiro, S. L. (US Vitamin & Pharm. Corp.).
- [1.29] US 3012030 (1961), Vanssen, P. A. J..
- [1.30] US 3268408 (1966), Naito, T. (Bristol Banyu Res. Inst.).
- [1.31] US 3330051 (1968), Baker, J. A. et al. (Nicholas Ltd.).
- [1.32] US 3338189 (1968), Mazzolini, C. et al. (Monsanto Co.).
- [1.33] US 3024222 (1962), Freedman, M. L. et al. (Ferro Chemical Corp.).
- [1.34] US 3030406 (1963), Marks, B. S. et al. (Hooker Chemical Co.).
- [1.35] US 2996528 (1961), Marks, B. S. et al. (Hooker Chemical Co.).
- [1.36] US 3175941 (1965), Dekker, J. (North American Philips Co.).
- [1.37] US 3149031 (1964), Stoffel, P. J. et al. (Monsanto Co.).

- [1.38] US 3259648 (1966), Hennis, H. E. (The Dow Chemical Co.).
- [1.39] US 3183075 (1965), Walworth, B. L. (American Cyanamid Co.).
- [1.40] US 2819972 (1958), US2819973 (1958), Robbins, A. A..
- [1.41] Seliverstov, V. P. et al., *Zashch. Met.*, **12**, 206 (1976).
- [1.42] US 3977949 (1976), Rosenberg, W. E. (Columbia Chemical Co.).
- [1.43] Gatos, H. C., *Ann. Univ. Ferrara Sez.*, **5**, suppl. (1960); 257 (1961).
- [1.44] EP 339887 (1989), Yoshihiro, Y. et al..
- [1.45] Moussas, A. M. et al., *Bull. Electrochem.*, **7** (4), 164~166 (1991).
- [1.46] EP 311318 (1989), Fetterman, G. P., Jr. et al..
- [1.47] JP—Kokai 63156047 (1986), Hitoshi, M. et al..
- [1.48] Vogel, A. I., "Textbook of practical Org. Chem.", 4th ed., p. 842, Longman, London, 1978.
- [1.49] Gilmar, H., "Org. Syn. Coll.", vol. 1, p. 252, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1941.
- [2.1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 6, pp. 145~147, 1979.
- [2.2] 江苏新医学院编,《中药大辞典》,上册,891页,上海科学技术出版社,上海,1986年。
- [2.3] Pound, A. W. et al., *J. Phys. Chem.*, **38**, 1045 (1934).
- [2.4] US 2529186 (1950), Richmond, H. R. (United States Rubber Co.).
- [2.5] 章思规主编,《精细有机化学品技术手册》,上册,524页,科学出版社,北京,1991年。
- [2.6] Bert, L. et al., *Compt. Rendu*, **192**, 1315 (1931).
- [2.7] GB 504125 (1939), (I. G. Farbenindustrie A. G.).
- [2.8] 精细化学品辞典编辑委员会编,禹茂章等译,《精细化学品辞典》,827~828页,化学工业出版社,北京,1989年。
- [2.9] 化学工业部科学技术情报研究所编,《世界精细化工手册》,488~489页,化学工业部科学技术情报研究所,西安,1982年。
- [2.10] NL—A 6501841 (1966), (N. V. Phillips Gloeilampfabrieken).
- [2.11] JP—Kokai 61117297 (1986), Kanji, O. et al. (Ebara Udylite Co. Ltd.).
- [2.12] JP—Kokai 01184279 (1989), Masako, T. et al. (Shinko Electric Industries Co. Ltd.).
- [2.13] FR 518960 (1968), (Viker S. A. Ltd.).
- [2.14] US 3574777 (1971), Heek, R. F. (Hercules Inc.).
- [2.15] Knobloch, K. et al., *J. Essent. Oil Res.*, **1** (3), 119~128 (1989).
- [3.1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 6, p. 147, 1979.
- [3.2] 江苏新医学院编,《中药大辞典》,上册,891页,上海科学技术出版社,上海,1986年。
- [3.3] Akihiko, O. et al., *Flavour Fragrance J.*, **5** (1), 19~22 (1990).
- [3.4] Strauss, C. R. et al., *J. Agric. Food Chem.*, **35** (4), 519~524 (1987).
- [3.5] Rao, Y. S. et al., *J. Org. Chem.*, **39**, 3304 (1974).
- [3.6] 章思规主编,《精细有机化学品技术手册》,上册,526页,科学出版社,北京,1991年。
- [3.7] Meerwein, H. et al., *Am. Chem.*, **444**, 221 (1925).
- [3.8] Tulcy, W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 3061 (1925).
- [3.9] "Ullmann", 5th ed., vol. A11, p. 186, 1988.
- [3.10] US 3655777 (1968), Rylander, P. N. et al. (Engelhard Minerals and Chemicals Corp.).
- [3.11] US 2683721 (1954), Schlesinger, H. I. et al..
- [3.12] 凌关庭等编,《食品添加剂手册》,上册,142页,化学工业出版社,北京,1989年。
- [3.13] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 2, p. 924, 1978.
- [3.14] Metcalf, R. L. et al., *J. Econ. Entomol.*, **82** (6), 1620~1625 (1989).
- [3.15] Donaldson, Jean, M. I. et al., *J. Econ. Entomol.*, **83** (4), 1298~1305 (1990).
- [3.16] FR 2009112 (1970), Katz, L. et al. (G. A. F. Corp.).
- [3.17] ZA 6903590 (1969), Houle, J. F. (Eastman Kodak Co.).
- [3.18] 济南市轻工研究所编译,《合成食用香料手册》,90页,轻工业出版社,北京,1985年。
- [3.19] 同 [3.6], 下册,1472页。
- [3.20] 同 [3.12], 上册,143页。
- [3.21] 同 [3.6], 上册,527页。

rou he rouzhipin

肉和肉制品 Meat and Meat Products

孟岳成 浙江农业大学食品系

高锡永 浙江农业大学食品系

1. 概述	651	4.2. 屠宰后肉的变化	657
2. 肉的组成	651	4.2.1. 尸僵	657
2.1. 组织构成	651	4.2.2. 解僵与成熟	657
2.2. 化学成分	652	4.2.3. 自溶与腐败	657
2.2.1. 水分	652	5. 肉制品加工	658
2.2.2. 蛋白质	652	5.1. 火腿	658
2.2.3. 脂肪	655	5.1.1. 中式火腿	658
2.2.4. 其他	655	5.1.2. 西式火腿	658
3. 肉的食用品质	656	5.2. 香肠	659
3.1. 颜色	656	5.2.1. 中式香肠	659
3.2. 风味	656	5.2.2. 西式香肠	659
3.3. 保水性	656	5.3. 腌肉制品	660
3.4. 嫩度	656	5.3.1. 腊肉	660
4. 家畜的屠宰加工和屠宰后肉的变化	656	5.3.2. 培根	660
4.1. 家畜的屠宰加工	656	5.4. 肉干制品	660
4.1.1. 致昏	656	5.4.1. 肉干	660
4.1.2. 刺杀放血	656	5.4.2. 肉松	660
4.1.3. 浸烫、褪毛或剥皮	656	6. 经济概况	660
4.1.4. 开膛解体	657	基本参考文献	661
4.1.5. 胴体修整与检验	657		

1. 概 述

根据研究对象和目的不同,肉的概念可作不同的解释。从生物学观点出发,研究其组织学构造和功能,把肉理解为“肌”,即肌肉组织,包括骨骼肌、平滑肌和心肌。而在肉品工业中,从商品观点出发研究其加工利用价值,把肉理解为“胴体”(carcass),即家畜屠宰后除去血液、头、蹄、尾、毛(或皮)、内脏的屠体,俗称“白条肉”,包括肌肉组织、脂肪组织、结缔组织、骨组织等。

在肉品工业中,把屠宰后不久体温还没有完全散失的肉称为热鲜肉;经过冷却使肉保持低温($0\sim 4^{\circ}\text{C}$)而不

冻结的状态时称为冷却肉;经过深度冷冻($-23\sim -30^{\circ}\text{C}$)呈冻结状态时称为冷冻肉;按不同部位分割包装出售的叫分割肉;剔除骨头的肉叫剔骨肉。肉品即上述肉经过一定的作用时间发生生物化学变化后成为可食用的肉的总称。肉进一步加工生产出各种制品,称为肉制品。

2. 肉的组成

2.1. 组织构成

肉主要由肌肉组织、脂肪组织、结缔组织和骨组织构成。这些组织的构造、性质及含量直接影响肉品的质量、

加工用途和商品价值, 依屠宰动物的种类、品种、性别、年龄、营养状况等因素的不同而有差异。表1列出了牛、猪、羊胴体中各组织所占的比例。

表1 肉的各种组织占胴体重量的比例, %

组织名称	牛肉	猪肉	羊肉
肌肉组织	56~62	39~58	49~56
脂肪组织	3~16	15~45	4~18
骨骼组织	17~29	10~18	7~11
结缔组织	9~12	6~8	20~35
血液组织	0.1~1	0.6~0.8	0.8~1

肌肉组织是肉中的主要部分, 也是主要的食用成分。肌肉组织的基本构造单位是肌纤维, 它是一种特殊的细胞, 长约1~40mm, 直径约10~100 μm 。肌纤维又由肌原纤维(myofibril)构成, 而构成肌原纤维的主要化学成分是蛋白质(图1)。

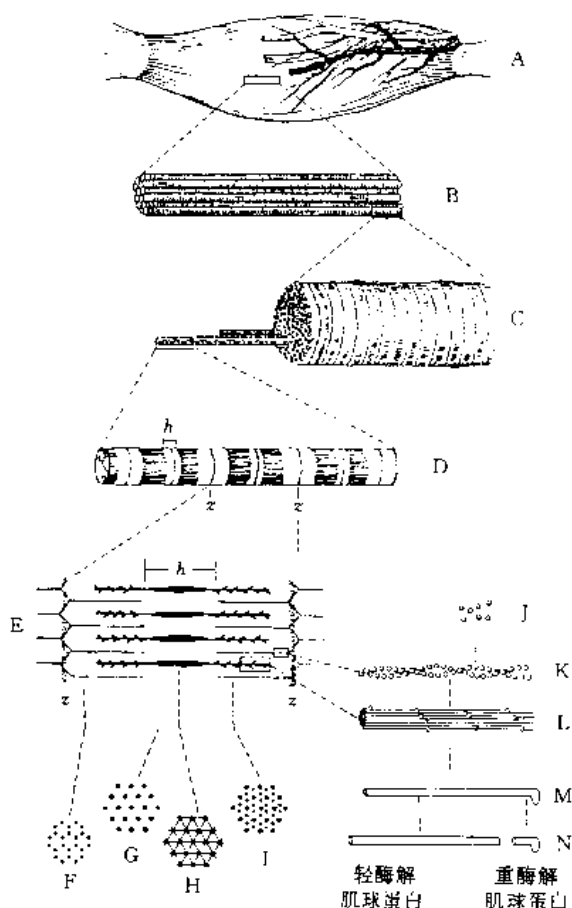


图1 骨骼肌的构成

- A. 肌肉; B. 肌束; C. 肌纤维; D. 肌原纤维;
E. 肌节; F. 细丝; G. 粗丝; H. M结;
I. 粗丝与细丝的排列; J. G-肌动蛋白分子;
K. F-肌动蛋白细丝; L. 肌球蛋白粗丝;
M, N. 肌球蛋白

脂肪组织的基本构成单位是脂肪细胞, 其直径约为30~120 μm , 最大可达250 μm 。构成脂肪组织的主要化学成分是脂肪。

结缔组织是肉中的次要成分, 主要由胶原纤维、弹性纤维和网状纤维构成, 其主要化学成分为胶原蛋白。

骨组织是肉的极次要成分, 由骨膜、骨质及骨髓构成。骨的化学成分中, 水分约占40~50%, 胶原蛋白占20~30%, 无机质占20%, 主要成分是羟基磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2]$ 。

2.2 化学成分

肉的化学成分主要指肌肉组织的各种化学物质的组成, 包括水分、蛋白质、脂类、碳水化合物、含氮浸出物及少量矿物质和维生素等。其含量随动物种类、品种、年龄、性别、营养状况等因素不同而变化, 不同部位的肌肉也有差异。哺乳动物骨骼肌的化学组成见表2。

2.2.1 水分

水分在肉中占绝大部分, 约为70~80%。肉中的水分按其状态不同, 可以分为结合水、不易流动水及自由水3种。结合水是指借助极性基团与水分的静电引力而与蛋白质分子结合的水分子层, 约占总水分的5%; 不易流动水的水分子距离蛋白质的反应基较远, 主要存在于肌原纤维及膜之间, 如无外加压力不易流动, 约占总水分的80%; 自由水存在于细胞间隙中, 能自由流动, 约占总水分的15%。

2.2.2 蛋白质

肌肉中除水分外主要成分是蛋白质, 约占18~20%, 占肉中固形物的80%。肌肉中的蛋白质按其所在肌肉组织上位置的不同分为4类, 即肌原纤维蛋白、肌浆蛋白、核蛋白质和基质蛋白质。肌肉中蛋白质的组成见图2。

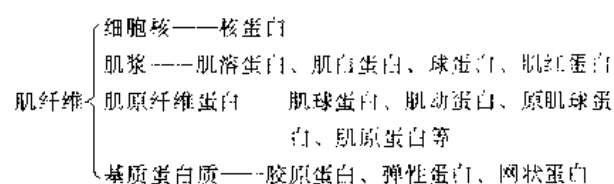


图2 肌肉中蛋白质的组成

(1) 肌球蛋白(myosin) 肌球蛋白为肌肉中含量最多的一种蛋白, 约占肌肉蛋白质总量的1/3, 占肌原纤维蛋白总量的54%。它是一种大分子蛋白质, 分子量约为470000。它由两条大的多肽链(每条分子量为200000)和含量约占10~15%的低分子量的亚单位组成。肌球蛋白

表 2 哺乳动物骨骼肌的化学组成, %

成 分	含 量	成 分	含 量
水分	75.0 (65~80)	中性脂类	1.0 (0.5~1.5)
蛋白质	18.5 (16~22)	磷脂	1.0
肌纤维蛋白	9.5	erebroside	0.5
肌球蛋白	5.0	胆固醇	0.5
肌动蛋白	2.0	非蛋白含氮物	1.5
原肌球蛋白	0.8	肌酸与磷酸肌酸	0.5
肌原蛋白	0.8	核苷酸类 (ATP、ADP 等)	0.3
M 蛋白	0.4	游离氨基酸	0.3
C 蛋白	0.2	肽 (鹅肌肽、肌肽等)	0.3
α -肌动蛋白素	0.2	其他物质 (IMP、NAD 等)	0.1
β -肌动蛋白素	0.1	碳水化合物	1.0 (0.5~1.5)
肌浆蛋白	6.0	糖原	0.8 (0.5~1.3)
可溶性肌浆蛋白和酶类		葡萄糖	0.1
肌红蛋白	0.3	代谢中间产物 (乳酸等)	0.1
血红蛋白	0.1	无机成分	1.0
细胞色素和黄素蛋白	0.1	钾	0.3
基质蛋白	3.0	总磷	0.2
胶原蛋白和网状蛋白	1.5	硫	0.2
弹性蛋白	0.1	氯	0.1
其他不可溶蛋白	1.4	钠	0.1
脂类	3.0 (1.5~13.0)	其他 (镁、钙、铁、钴、铜、锌、锰等)	0.1

是构成肌原纤维中粗丝的主要成分,其形态类似豆芽菜状,一个长的尾部连接一个头区,全长为 140nm。尾的直径为 2nm,两个头的直径约为 9nm。用胰蛋白酶裂解可分成两部分,尾部为轻酶解肌球蛋白(light meromyosin, LMM),头部和一部分尾部为重酶解肌球蛋白(heavy meromyosin, HMM)。HMM 用木瓜蛋白酶水解又可裂解为 S_1 (头部)和 S_2 (尾部)两个亚碎片,其中 S_1 具有 ATP 酶活性与肌动蛋白的结合位点(图 3、图 4)。

肌球蛋白不溶或微溶于水,溶于低浓度盐液,在饱和的 NaCl、 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液中有 $1/2 \sim 2/3$ 沉淀,具有球蛋白的性质,其等电点 pH 值 5~6,热凝固温度 45~50℃,有粘性,易形成凝胶。

(2) 肌动蛋白(actin) 肌动蛋白约占肌原纤维蛋白的 20%,是构成肌原纤维细丝的主要成分。肌动蛋白只有一条多肽链,按氨基酸组成计算其分子量为 41700。单个肌动蛋白分子呈球形,称 G-肌动蛋白(G-actin);约 300~400 个球形蛋白分子集成纤维状,两条纤维状肌

动蛋白相互扭合形成双股聚合物,称 F-肌动蛋白(F-actin)。肌动蛋白单个球体的直径为 5.5nm, F-actin 每 13~14 个球体形成一段双股扭合体,中间的沟槽躺着原肌球蛋白,每 38.5nm 结合一个肌原蛋白复合物,如图 5 所示。

肌动蛋白的性质同白蛋白类,能溶于水及稀的盐溶液中,在半饱和的 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液中可盐析沉淀,等电点 pH 值 4~5。肌动蛋白的作用是在肌肉收缩过程中与肌球蛋白的横桥形成高联作用,另外结合两个调节蛋白(即原肌球蛋白和肌原蛋白),是肌肉收缩的主要蛋白质。

(3) 原肌球蛋白(tropomyosin) 原肌球蛋白约占肌原纤维重量的 4~5%,形如棒状分子,位于肌动蛋白双股结构的每一段沟槽内,构成细丝的支架。每 1 分子原肌球蛋白结合 6 分子肌动蛋白和 1 分子肌原蛋白。分子量为 65000;在 SDS 聚丙烯酰胺凝胶电泳中可分出两条带,其分子量分别为 34000 和 36000。

(4) 肌原蛋白(troponin) 又称肌钙蛋白,约占肌原纤维重量的 5~6%,对钙离子有高度的敏感性,每一

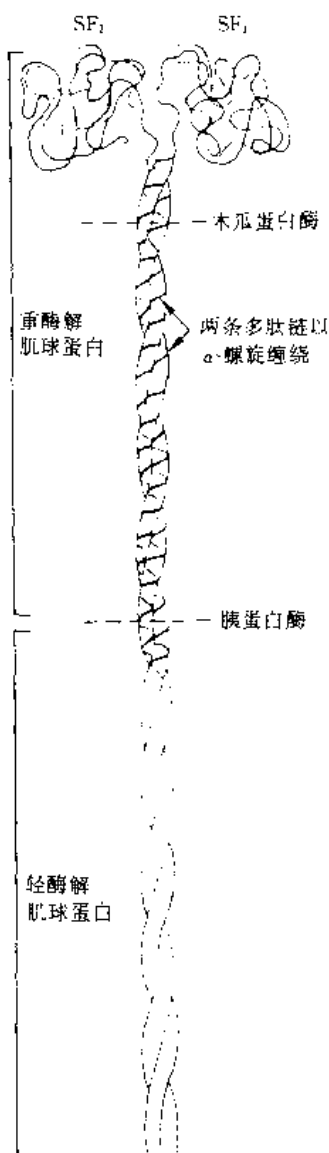


图 3 肌球蛋白分子及酶解位置示意图

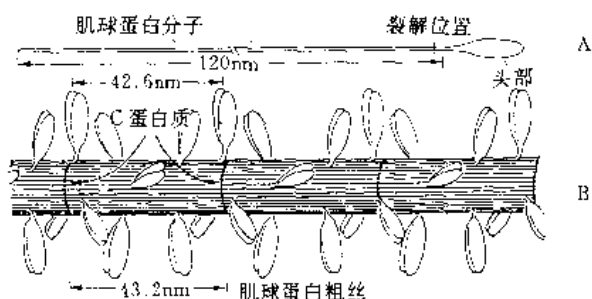


图 4 肌球蛋白分子 (A) 及肌原纤维 (B) 的构成

蛋白分子有 4 个钙离子结合位点。肌原蛋白沿着细丝以 38.5nm 的周期结合在肌球蛋白上。它由 3 个亚单位组成, 即肌原蛋白 C (TN-C), 分子量 18000, 是钙离子的结合部位; 肌原蛋白 I (TN-I), 分子量 24000, 能高度抑制肌球蛋白 ATP 酶的活性, 从而阻止肌球蛋白和肌球

蛋白结合; 肌原蛋白 T (TN-T), 分子量 36000, 能结合原肌球蛋白, 起到联结作用。

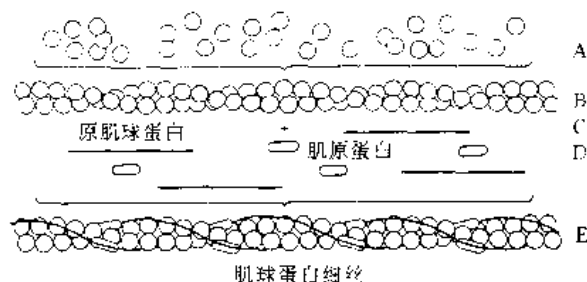


图 5 肌动蛋白及细丝的构成

A. G-肌动蛋白; B. F-肌动蛋白;

C. 原肌球蛋白; D. 肌原蛋白; E. 细丝的构成

(5) 肌溶蛋白(myogen) 为肌浆蛋白质的一种, 存在于肌原纤维间, 易溶于水, 把肉用水浸透可以溶出, 易发生变性沉淀, 其沉淀部分叫肌溶蛋白 B(myogen-fibrin), 约占肌肉蛋白质的 10%。分子量 80000~90000, 等电点 pH 值 6.3, 凝固温度 52℃, 加饱和 (NH₄)₂SO₄ 溶液或醋酸可以析出。肌溶蛋白中可溶性的不沉淀部分叫肌溶蛋白 A, 也叫肌白蛋白(myoalbumin), 约占肌肉蛋白质的 1%, 分子量 150000, 易溶于水 and 中性盐溶液, 等电点 pH 值 3.3, 具有酶的性质。

(6) 肌红蛋白 (myoglobin, Mb) 是一种复合性的色素蛋白质, 由 1 条肽链的珠蛋白和 1 分子亚铁血红素结合而成 (图 6)。肌红蛋白为肌肉呈现红色的主要成分, 分子量 34000, 等电点 pH 值 6.78, 含量约占新鲜肉的 2.0~2.2%。

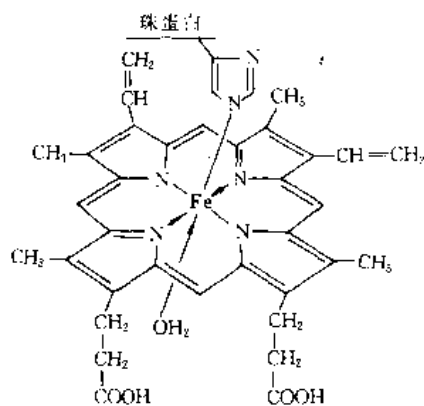


图 6 肌红蛋白分子结构

(7) 胶原蛋白(collagen) 是构成胶原纤维的主要成分, 约占胶原纤维固体物的 85%。胶原蛋白是由 3 股肽链的原胶原聚合而成, 原胶原为纤维状蛋白, 长为 280nm, 直径为 5nm, 分子量 300000。胶原蛋白含有较多的甘氨酸(20%)、脯氨酸(12%)、羟脯氨酸(12%)及少量的羟赖氨酸。羟脯氨酸和羟赖氨酸为胶原蛋白所

特有,其他蛋白不含有或含量甚微。胶原蛋白性质稳定,有较强的伸展力,不溶于水和稀的盐溶液,在酸碱溶液中吸水膨胀。胶原蛋白加热到70~100℃时可变成明胶,变成明胶的过程中并不水解,而是3股肽链螺旋彼此分离。变成明胶后易被酶水解(图7)。

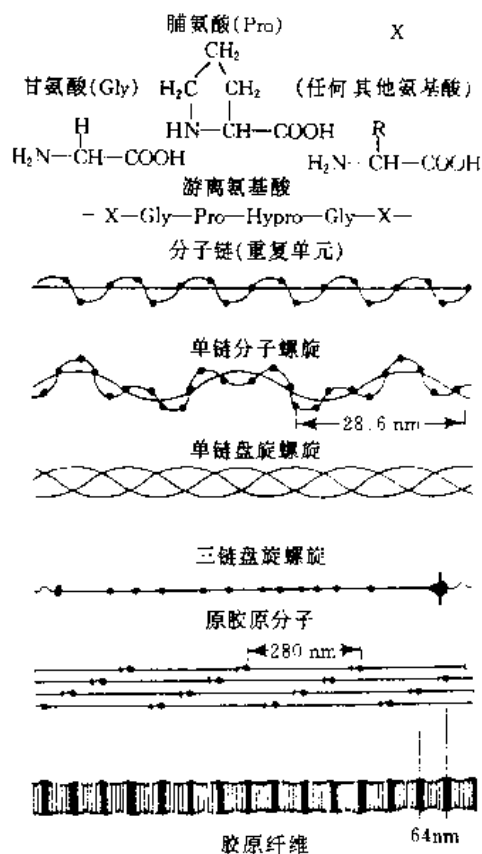


图7 胶原蛋白的氨基酸排列及胶原纤维的形成

2.2.3. 脂肪

动物性脂肪的主要成分是甘油三酸酯,约占脂类的96~98%,其他尚有少量磷脂和固醇脂。甘油三酸酯为1分子丙三醇与3分子脂肪酸酯化而成,3个脂肪酸相同

为单纯甘油酯,3个脂肪酸不同为混合甘油酯。动物脂肪都是混合甘油酯。甘油酯中结合的饱和脂肪酸多则熔点和凝固点高,含不饱和脂肪酸多则熔点和凝固点低,因此脂肪酸的性质决定脂肪的性质。

肉类脂肪中有20多种脂肪酸,其中饱和脂肪酸以硬脂酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}]$ 和软脂酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}]$ 居多;不饱和脂肪酸以油酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}]$ 居多,其次是亚油酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}]$ 。硬脂酸的熔点为71.5℃,软脂酸为63℃,油酸为14℃,十八碳三烯酸(亚麻油酸)为8℃。不同动物脂肪的脂肪酸组成并不一致。相对来说,鸡脂肪、猪脂肪含不饱和脂肪酸较多,牛、羊脂肪含饱和脂肪酸较多。动物脂肪的脂肪酸组成及理化特性见表3、表4。

表3 不同动物脂肪的脂肪酸组成, %

种类	硬脂酸	油酸	棕榈酸	亚油酸
牛脂肪	41.7	33.0	18.5	2.0
羊脂肪	34.7	31.0	23.2	7.3
猪脂肪	18.4	40.0	26.2	10.3
鸡脂肪	8.0	52.0	18.0	17.0

2.2.4. 其他

除了水分、蛋白质和脂肪外,肉中还含有其他许多成分,如含氮浸出物、无氮浸出物、矿物质及维生素等。含氮浸出物包括游离氨基酸、磷酸肌酸、核苷酸类(IMP、GMP)等,这些成分与肉的风味有着很大关系。无氮浸出物主要为糖类和有机酸,如糖原、葡萄糖、核糖、乳酸等。肉中所含的矿物质种类很多,主要有Ca、Mg、Zn、Fe、Na、K、P等,含量约占肉重的1.5%。此外,肉中尚含有丰富的维生素,包括维生素A、B₁、B₂、PP、C、D及叶酸、泛酸和生物素等,其中脂溶性维生素含量较低,而水溶性维生素含量较高,如猪肉中含有很丰富的B族维生素。

表4 不同动物脂肪的理化性质

种类	密度(15℃), g/cm ³	熔点, °C	酸值, mg KOH/g	碘值, cg I ₂ /g	皂化值, mg KOH/g
牛脂	0.937~0.953	40~50	1~50	32~47	190~200
马脂	0.916~0.933	29.5~43.2	21.1以上	71.4~86.3	195~204
羊脂	0.931~0.953	44~49	1~50	31~46.5	192~198
猪脂	0.915~0.923	28~48	0.5~8.7	40~60	193~200
兔脂	0.928~0.957	25~46		102~107	198.3~205.8
鸡脂	0.9241	33~46		55~77.2	193.5~204.5
乳脂	0.936~0.945	28~36	0.4~35	25.7~38	219~241

3. 肉的食用品质

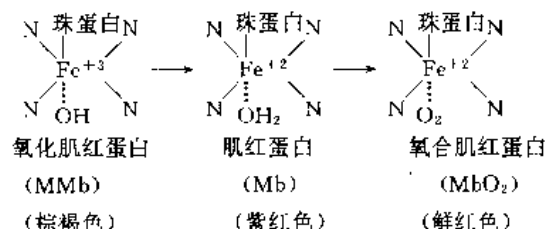
肉的食用品质主要指肉的颜色、风味、保水性及嫩度4个指标。

3.1. 颜色

颜色是肉的外观表现,它通过感官给消费者以肉质优劣的印象,在某种程度上影响食欲和商品价值。肉的颜色也是判断肉新鲜度的重要指标。

肉颜色的深浅与动物种类、年龄及肌肉的部位等有关。一般来说,猪肉呈鲜红色,牛肉呈深红色,马肉呈紫红色,羊肉呈浅红色,兔肉呈粉红色。老龄动物肉色较幼年动物深,活动量大的部位肉色较活动量少的部位深。

在贮藏和加工过程中,肉的颜色会发生各种变化。刚宰杀的肉为深红色,经过一段时间变为鲜红色,时间过长则变为褐色,这种变化是由肌红蛋白的氧化还原反应所致,如下式所示:



3.2. 风味

肉的风味(flavor)是指生鲜肉的气味和加热后食肉制品的香气和滋味,是通过人的嗅觉和味觉器官反应出来的。气味的成分十分复杂,牛肉的香气经实验分析有300多种,主要有醇、醛、酮、酸、酯、醚、呋喃、吡咯、肉酯、糖类及含氮化合物等。肉的滋味主要来自一些鲜味物质,如氨基酸、5'-肌苷酸(IMP)、5'-鸟苷酸(GMP)等。此外,糖类、有机酸、脂肪等都会影响肉的滋味与气味。

肉的风味受动物种类、性别、饲料等的影响。牛、羊肉有特有的膻味,未去势的公猪或母猪肉有特殊的性气味,而常喂鱼粉的猪肉会带上鱼腥味。

3.3. 保水性

保水性又叫持水性,即肉在冻结、切碎、压榨、腌制、加热和干燥等加工条件下保持其原有水分或添加水分的能力。保水性与肉的品质有很大关系,可直接影响肉的风味、颜色、嫩度、弹性及凝结性。

参与保水性的水分主要是非结合水,因此,与肌肉蛋白质的空间结构关系很大。肉的pH值、金属离子含量均会影响保水性,pH值在肉蛋白质的等电点5.4时保水性最差, Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 均会降低保水性。因此,生产上通常通

过加入多聚磷酸盐来螯合金属离子,并适当提高肉的pH值,从而改善其保水性。

3.4. 嫩度

肉的嫩度(tenderness)是一个复杂的综合指标,包括肉对舌与颊的柔软性、肉对牙齿咬断肌纤维的抵抗力及嚼碎程度等。影响肉嫩度的主要因素是结缔组织、肌原纤维的含量及化学结构状态。

肉中的结缔组织主要是胶原蛋白。动物随着年龄的增大,胶原蛋白多肽链间的交联度会大大增加,这使得其弹性增强,对热、酶的敏感性也下降。因此,年龄越大,肉的嫩度也就越差。

4. 家畜的屠宰加工和屠宰后肉的变化

4.1. 家畜的屠宰加工

家畜的屠宰加工主要包括致昏、刺杀放血、褪毛或剥皮、开膛解体、屠体修整、检验等工序。

4.1.1. 致昏

应用物理的(如机械、电击、枪击)、化学的(吸入 CO_2)方法,使家畜在短时间内处于昏迷状态,叫做致昏,又叫击晕。工业上常用的方法为电击法和 CO_2 麻醉法。

电击法又分自动触电式和手持式麻电器两种。猪的电击常用电压60~70V,电流0.5~1.5A,麻电时间3~5s。

CO_2 麻醉法在欧美很普及,被认为是一种比较人道的做法,麻醉气体的组成为 CO_2 65~75%、空气25~35%,设置一特殊的麻醉室,猪在吸入麻醉气体15s后便会昏迷。

4.1.2. 刺杀放血

家畜致昏后,将其后腿拴吊在悬空轨道上,送至放血间刺杀放血。致昏后应尽快放血,以免引起肌肉出血。家畜的放血方法有血管放血法、心脏放血法和切颈放血法等。

血管放血法比较常用,方法是用一把长刃的尖刀(刃长150~200mm)沿颈中部咽喉处刺入,切断颈动脉和颈静脉,刺入深度为15cm左右。切颈放血法多用于清真屠宰牛羊,是一种宗教习俗。这种方法的缺陷是食管和气管中易流出内容物,污染肉体 and 血液。

心脏放血法多用于需要收集血液的屠宰厂,方法是用一种特制的中空刀插入心脏直接放血。

4.1.3. 浸烫、褪毛或剥皮

猪体一般进行烫毛和刮毛,也可剥皮。牛羊则多作剥皮处理。

猪烫毛作业时,将放尽血的屠体落到烫毛池内,水温 $60\sim 63^{\circ}\text{C}$,浸烫 $5\sim 8\text{min}$,再由推挡机按先后次序推入打毛机中。打毛后的屠体还会残留少量余毛,需用喷灯将其烧尽,再经清洗,刮除污垢。

牛、羊的剥皮分人工和机械两种。手工剥皮时,先剥四肢、头部、腹部,最后剥背皮。机械剥皮时需先用手工剥开头皮、四肢及腹部,再用剥皮机完成剥离作业。

4.1.4. 开膛解体

褪毛或剥皮后应尽快开膛取出内脏,最迟不超过 30min ,否则对脏器和肌肉均有不良影响。

开膛时先沿腹部中线切开,接着用特制的滑刀划开腹膜,使肠胃自动滑出体外,以便于检验。沿肛门周围用刀将直肠与肛门连结部剥离开,再将直肠掏出打结或用橡皮箍套住肠头,以免内容物污染肉体。用刀将肠系丛膜处割断,随之取出胃、肠、脾。然后用刀划破横隔膜,并事先沿肋软骨与胸骨连结处切开胸腔,剥离气管、食道,再将心、肝、肺取出,取出的内脏分别挂在排钩上或置于传送盘上以备检验。

开膛取出内脏后,要将胴体劈成两半(猪、羊)或四分体(牛)。劈半前,先将背脂肪用刀划开,然后用电锯或砍刀沿脊柱正中将胴体劈为两半。

4.1.5. 胴体修整与检验

修整时先割去头、蹄,然后割去生殖器、腺体。有时按需要剥除腹壁脂肪(板油)及肾脏。最后修刮残毛、血污、淤斑及伤痕等。

在整个屠宰加工过程中,要进行宰后兽医检验,分设头部、内脏、旋毛虫初检及复检等不同检验点,经检验合格后,盖以“兽医验讫”的合格印章,然后进入冷却间冷却,再进入冷库冷冻贮存。

4.2. 屠宰后肉的变化

屠宰后的肉由于一系列生物化学的变化,会产生尸僵、成熟、自溶及腐败等现象,这些变化对肉的营养品质及商品价值会产生很大影响。

4.2.1. 尸僵

屠宰后的肉,经过一定时间后,肉的伸展性逐渐消失,由弛缓变为紧张,呈现僵硬状态,称作尸僵。处于尸僵期的肉硬度大,不易煮烂,有粗糙感,肉汁流失多,风味差。

产生尸僵的原因本质上是由肌肉持续性收缩而引起的。动物屠宰后,呼吸停止,失去神经调节功能,生理代谢遭到破坏,糖原的有氧氧化过程中断,开始无氧酵解,糖原酵解产生乳酸,使肌肉pH值下降,加之肌肉内贮存的三磷酸腺苷(ATP)迅速减少,从而导致肌浆网机能

失常,肌小胞体失去钙泵作用, Ca^{2+} 失控逸出而不被收回,高浓度的 Ca^{2+} 激发肌球蛋白ATP酶的活性,使ATP分解释放能量,结果肌动蛋白和肌球蛋白结合形成肌动球蛋白,引起肌肉的持续性收缩而表现出僵硬现象。

屠宰后的肉由于糖原酵解产生乳酸,会使pH值下降,尸僵发生时pH值会下降到最低点,此时称为最终pH值,一般正常肉的最终pH值为 5.5 左右。对应敏感的家畜,屠宰后往往会pH值急速下降,且尸僵温度高,此时肌肉会表现出颜色苍白(pale)、结构松软(soft)及汁液渗出(exudative)的现象,这样的肉称为PSE肉。如果家畜屠宰前糖原消耗过多,则屠宰后肌肉会出现最终pH值过高,表现颜色发暗(dark)、组织发硬(firm)及切面干燥(dry)的现象,称为DFD肉。PSE肉和DFD肉均是生理异常肉,虽然都可食用,但其加工和食用性能受到一定影响。

处于尸僵状态的肉,由于其pH值接近肌肉蛋白质的等电点,所以肉的持水性下降,严重时会出现“离浆”现象。

4.2.2. 解僵与成熟

经过尸僵期的肉会逐渐开始回软,保水性回升,肉的风味也有改善,即进入僵直解除和成熟过程。此时的肉表现为柔嫩多汁,富有香味,处于加工食用的最佳状态。

解僵和成熟的机制比较复杂,并不是僵直发生的简单的逆过程,而是由酶参与的复杂的生物化学过程。目前已经确证的有肌内组织蛋白酶(cathepsins)和钙离子激活因子(calcium-activated factor, CAF),由于酶的作用,肌原纤维的联结部位Z线和M线会发生崩解,从而使僵直解除。

处于成熟阶段的肉,其pH值和保水性均回升,由于ATP的降解及部分蛋白质的酶解,肌苷酸(IMP)、游离氨基酸和短肽增多,使肉的风味得到改善。

4.2.3. 自溶与腐败

胴体如冷藏不当,会在组织蛋白酶的作用下发生自体分解,叫做自溶(autolysis)。发生自溶的肉,切开深层肌肉,颜色变暗,为红褐色或绿色,呈 H_2S 阳性,涂片镜检没有细菌。

发生自溶的肉应马上处理,否则很容易受微生物的侵染而发生腐败。肉腐败时,由于微生物和酶的作用,会发生很复杂的化学变化,蛋白质分解产生 NH_3 、 H_2S 、 CO_2 、吲哚、粪臭素、硫醇及挥发性脂肪酸等,从而产生难闻的酸臭味。腐败的肉,组织状态、气味、颜色、弹性均发生改变,并且含有许多有害的分解产物、大量的细菌和分泌的毒素物质,会引起食物中毒。因此,肉在出售或作为肉制品加工原料时,一定要进行新鲜度的检查,不合格的肉不能加工利用。

5. 肉制品加工

肉制品品种繁多,可分为中式和西式两大类。中式肉制品历史悠久,加工考究,风味独特,自成一派;西式肉制品主要有德式和意大利式,风格较接近。现择主要的肉制品做一介绍。

5.1. 火腿

5.1.1. 中式火腿

火腿是腌腊制品中的代表产品。中国火腿生产有着悠久的历史,代表品种有浙江金华火腿、江苏如皋火腿和云南宣威火腿。这些产品各有特色,其加工工艺大致相同。现以金华火腿为例介绍如下。

金华火腿的加工工艺流程见图8。

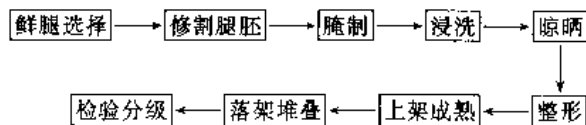


图8 金华火腿的加工工艺流程

(1) 鲜腿的选择 金华火腿的原料选自金华猪。金华猪又叫两头乌,是中国著名的地方猪种之一,其优良的肉质与金华火腿的风味有着很大关系。除猪种外,在选料时,对鲜腿重量、皮质、肥膘及新鲜度等均有严格要求。鲜腿重量以5~8kg为宜,过大不易腌透;外皮薄而洁净,无刀伤斑点,膘薄而肉厚,脂肪洁白。

(2) 鲜腿的修整 金华火腿对外形要求严格,对收购的鲜腿要进行修整,俗称修割腿胚。修整时先用刀刮去皮面的残毛和污物,使皮面光洁,然后用削骨刀削平耻骨,修整坐骨,砍去脊骨,使肌肉外露,再将周围过多的脂肪和附着在肌肉表面的碎肉割去,将鲜腿修整成琵琶形,腿面平整。在修整时,还要用力挤压肌肉,排除血管内积存的淤血。

(3) 腌制 修腿后即进行腌制。传统的腌制料为食盐和硝石,硝石的主要成分为 KNO_3 ,现在工厂化生产也可用 NaNO_3 或直接用 NaNO_2 。亚硝酸盐或硝酸盐主要起发色作用,与肌红蛋白经过一系列复杂的反应可以形成稳定的腌肉红色(见禽和禽制品)。亚硝酸盐除发色作用外,还对腌肉制品的风味及对肉毒杆菌的抑制起着重要作用。

金华火腿的腌制一般在春节前的农历12月,此时当地的气温通常在3~8℃,最适合腌制。腌制用的盐量约为鲜腿重量的9~10%。腌制一般要进行5~6次,第一次俗称“上小盐”,即在腿肉面敷一薄层盐,主要是腌出血水;第二次上盐在24h后,俗称“上大盐”,用量约

占总用盐量的50%,在肌肉厚实处及骨头、关节上多敷盐,以后每隔5~6天再进行翻堆补盐。这样,经过约40天左右,腌制结束。

(4) 洗晒和整形 腌好的火腿要经过浸泡、洗刷、晾晒、打印及整形等过程。浸泡的目的是除去一部分盐和便于清除污物,浸泡时间要随气温而定,一般10℃的水温约浸泡10h。浸泡后即可洗刷。经洗刷的火腿,每两只用绳系在一起挂于晾腿架上晾晒。待表面晾干无水后,在皮面上打上火焰印,再行整形。整形是指在晾晒过程中将火腿逐渐校成一定形状,方法是将小腿骨校直,脚爪弯曲,皮面压平,腿心丰满,以使火腿外形美观,也便于堆叠。

(5) 晾挂成熟 这一过程一般在晾挂间进行。由于气温升高(大约在农历3~8月),火腿表面会有大量微生物生长,但由于食盐的作用及腌制和晾挂过程中水分的去除,此时火腿的水分活性下降,一般在0.85以下,所以腐败菌不易生长,而耐低水分活性的霉菌和酵母菌会大量繁殖,在火腿的表面形成一层厚厚的霉菌菌丝。火腿中霉菌的体系十分复杂,中式火腿至今未进行过系统的研究。一般认为,长绿色霉菌是有益的。在此期间,由于微生物及肌肉组织蛋白酶的作用,蛋白质会发生降解,从而形成了火腿的香味和鲜味物质,但这一过程的细节尚有待深入研究。

(6) 落架和堆叠 火腿经过5个月左右的晾挂成熟后,水分已大部分蒸发,达到贮藏的要求,此时可将火腿从晾挂架上取下,俗称“落架”。落架后将火腿皮面向下逐层堆放,并要经常进行翻堆。翻堆时常用菜油涂抹肉面,这样做一方面可以防止火腿过分干燥,另一方面也可保持肉面油润光泽。

(7) 检验分级 火腿的质量主要从颜色、气味、肌肉丰满程度、重量及外形等方面来衡量。气味是鉴别火腿品质的主要指标。通常以竹签插入火腿的3个肉厚部位的关节处,闻其香气程度来确定火腿的品级,俗称“三签”。商业上火腿一般分成特级、一级、二级、三级4个级别。

5.1.2. 西式火腿

西式火腿品种繁多,代表品种有庄园火腿、圆火腿、压缩火腿等。庄园火腿的生产工艺与中式火腿有相似之处。圆火腿是将整腿去骨后压制成圆形。压缩火腿又叫盐水火腿或蒸煮火腿,是西式火腿中最富代表性的产品,现介绍如下。

压缩火腿的加工工艺流程见图9。

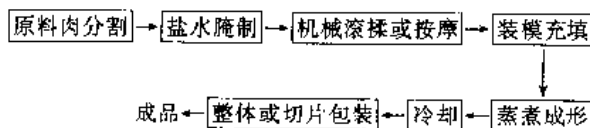


图9 压缩火腿的加工工艺流程

(1) 原料肉的选择与分割 原料应选择卫生检查合格的猪腿肉或大排。剔骨后,肌肉块尽量保持完好,剔除大的筋膜和软骨。对大的肉块,可以沿肌纤维方向中间切开,避免横断。

(2) 盐水腌制 盐水的配制,除食盐和亚硝酸钠外,还加入异抗坏血酸、多聚磷酸盐等,以改进发色,提高保水性。盐液的浓度要按所需的注射量而定,一般盐水浓度在10~16%左右。由于多针头盐水注射机要求的肉块较大,因此,现在生产上多将配制好的盐水及其他腌制料直接与切好的肉块一起通过滚揉加以吸收。

(3) 滚揉或按摩 滚揉是将肉与腌料一起放入圆桶内,圆桶在滚揉机上不停地旋转,使肉块与肉块之间、肉块与桶壁及挡板之间不断产生机械摩擦,从而使肉质变得柔软,使盐液快速渗入肌肉内部,同时由于部分盐溶性蛋白的渗出,在肉的表面会形成一层粘液,在火腿加压、加热成形时起到粘合剂的作用。按摩的作用与滚揉是一样的,不同的是按摩机是桶体不转动,而靠内设的搅拌桨不断翻动、摩擦肉块。

滚揉和按摩是现代肉品加工发展的新技术,对于改善火腿的品质(如嫩度、粘结性)起着十分重要的作用。目前滚揉机械已发展到用真空滚揉技术,使腌液渗入肌肉更加迅速。滚揉或按摩要求在低温下进行,一般在4℃左右,时间需16~24h。

(4) 装模与蒸煮 装模有机械和手工两种方法。装模前先在模具内套好包装袋,按所需重量称好肉块后填充入模具内,对装有弹簧的模盖加压,使火腿成形更为完美。装模后,放入蒸煮箱中,一般水煮温度为75~80℃,煮制时间依模具大小而定,要求中心温度达到68℃。

(5) 冷却与包装 煮制结束后,要迅速冷却,经冷却后出模。出模的火腿可以切片小包装,要求无菌操作。也可整个销售。

5.2. 香肠

香肠按加工特点可分为中式和西式两大类。中式香肠通常又称为腊肠。西式香肠种类繁多,主要有鲜香肠、发酵肠、乳化肠、火腿肠等。现以腊肠和红肠为例做一介绍。

5.2.1. 中式香肠

中式香肠主要有南方的腊肠和北方的干肠,代表品种为广式腊肠和哈尔滨干肠。其口味差异较大,腊肠多偏重于甜味和“腊味”,而干肠多偏重于咸味和“药味”,但其加工工艺有类似之处。

(1) 工艺流程 中式香肠的加工工艺流程见图10。

(2) 配方举例

① 广式腊肠:精肉45kg,肥肉丁5kg,盐1.5kg,糖3kg,硝酸钠25g,50°高粱酒1kg,味精50g。

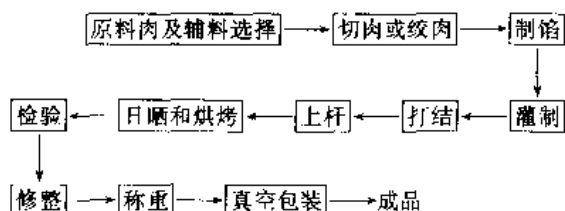


图10 中式香肠的加工工艺流程

② 哈尔滨风干香肠:精肉45kg,肥肉丁5kg,高级无色酱油9~10kg,砂仁粉75g,紫蔻粉100g,桂皮粉75g,花椒粉50g,鲜姜50g。

5.2.2. 西式香肠

西式香肠在国内也称灌肠,如从俄罗斯传入中国的哈尔滨红肠、德国的法兰克福香肠、意大利的色拉米香肠等,其中以红肠在国内生产较多。

(1) 工艺流程 西式香肠的加工工艺流程见图11。

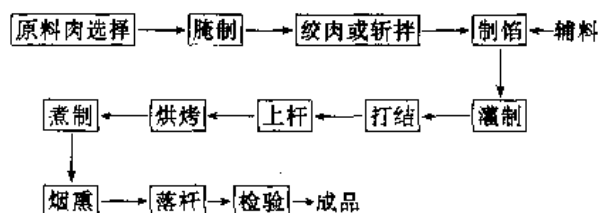


图11 西式香肠的加工工艺流程

灌肠的原料肉一般为猪肉、牛肉混合使用,瘦肉用食盐和亚硝酸钠进行腌制,然后用绞肉机绞碎。若生产乳化型香肠,则用斩拌机将瘦肉、肥肉及辅料等一起斩拌混合。灌肠用的肠衣可以用天然肠衣,也可用人造肠衣(如尼龙肠衣、纤维素肠衣等)。灌肠多进行烟熏处理,常用锯末与木屑,以产生特殊的烟熏味道。

(2) 配方举例

① 哈尔滨红肠:猪精肉40kg,肥膘肉10kg,淀粉3.5kg,精盐1.75~2kg,味精50g,胡椒粉50g,大蒜250g,硝酸钠25g。

② 法兰克福香肠:猪肉21.7kg,小牛肉9.1kg,牛肉13.6kg,冰屑11.8kg,盐1.02kg,葡萄糖140g,辣椒粉114g,白胡椒114g,肉豆蔻粉22g,生姜22g,多香果14g,葱粉42g,味精24g,磷酸盐56g,含6%亚硝酸钠的腌制盐114g。

③ 伯乐钠香肠:猪肉(含50%瘦肉)18.1kg,牛肉27.2kg,冰屑9.1kg,盐0.9kg,葡萄糖140g,脱脂奶粉1.4kg,白胡椒112g,辣椒粉56g,芫荽28g,肉豆蔻22g,生姜22g,丁香14g,干葱粉28g,大蒜粉7g,味精28g。

磷酸盐 65g, 含 6%亚硝酸钠的腌制盐 112g。

5.3. 腌肉制品

5.3.1. 腊肉

腊肉是中国传统的肉制品之一, 按产地可分为广式腊肉、川式腊肉、湘式腊肉等。其口味各有特色, 但加工工艺基本相同。

(1) 工艺流程 腊肉加工工艺流程见图 12。

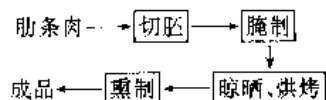


图 12 腊肉加工工艺流程

(2) 配方举例

① 广式腊肉: 猪肋条肉 100kg, 白糖 3.7kg, 精盐 1.9kg, 硝酸钠 50g, 大曲酒 (60°) 1.56kg, 无色酱油 6.25kg, 麻油 1.5kg。

② 湘式腊肉: 猪肋条肉 100kg, 精盐 2.5kg, 硝酸钠 50g, 白糖 5kg, 白酒 3.7kg, 酱油 3.7kg, 水 3~4kg。

5.3.2. 培根

培根 (bacon) 为西式的腌肉制品, 其加工工艺见图 13。



图 13 培根加工工艺流程

培根的腌制一般用盐水注射腌制法或干腌法。腌制剂的组成为食盐 70%, 蔗糖 22%, 亚硝酸钠 1%, 硝酸钠 1%, 食品级磷酸盐 6%。腌制时的用量一般为 3~5%。培根的烟熏十分重要, 赋予其特有的烟熏风味, 并且使外表色泽金黄。烟熏后, 再进行切片、包装。培根由于脱水少, 所以制品的保存期短, 一般需低温下保存。

5.4. 肉干制品

肉干制品是最早用于保存肉品的重要手段, 通过自然风干或人工烘烤的办法除去肉中的大部分水分, 从而降低水分活性, 使制品得以保存。中国传统的肉干制品有肉干、肉松及肉脯等, 它们的水分活性大多在 0.65 以下, 因此除少量霉菌能够生长外, 细菌很难生长。由于冷藏业的迅速发展, 现在肉干制品作为保存手段已不很重要, 而是主要作为风味食品生产。

5.4.1. 肉干

肉干多用牛肉为原料, 按调味可分为五香牛肉干、咖喱牛肉干、麻辣牛肉干等。

(1) 工艺流程 肉干加工的工艺流程见图 14。

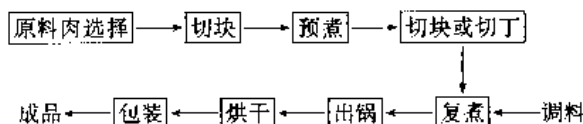


图 14 肉干加工工艺流程

(2) 配方举例

① 麻辣牛肉干: 牛肉 50kg, 精盐 0.75kg, 酱油 2kg, 白糖 1kg, 芝麻油 0.5kg, 白酒 250g, 味精 50g, 辣椒粉 0.5~1kg, 花椒粉 150g, 五香粉 50g, 芝麻粉 150g, 生姜 250g, 大葱 250g, 菜油 0.5kg。

② 咖喱牛肉干: 牛肉 50kg, 精盐 0.75kg, 酱油 3kg, 白糖 3.5kg, 白酒 0.25kg, 咖喱粉 0.5kg, 花生油 0.5kg, 葱 0.5kg, 生姜 0.5kg, 大蒜 0.5kg。

5.4.2. 肉松

肉松主要有太仓肉松和福建肉松两类。太仓肉松为纤维状, 而福建肉松为颗粒状, 其加工工艺基本相同。

(1) 工艺流程 肉松加工工艺流程见图 15。

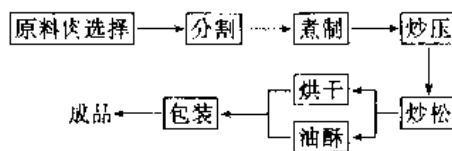


图 15 肉松加工工艺流程

太仓肉松炒松后经烘干即可。而福建肉松炒松后要经油酥, 油酥一般在旋转式炒松桶内进行, 先将猪油加温煮沸, 用勺将油浇入, 肌肉纤维遇热油变酥, 并呈金黄色。

(2) 配方实例 猪瘦肉 100kg, 精盐 1.67kg, 酱油 7.0kg, 白糖 11kg, 白酒 (50°) 1kg, 茴香 380g, 生姜 280g, 味精 170g。

6. 经济概况

全球肉类产量以大约每年递增 3 个百分点的速度增长。80 年代初总产量为 135Mt, 到 90 年代初增长到 181Mt, 增长率为 34% (表 5)。肉食产量的增长主要是猪肉和禽肉产量的提高, 发展中国家在肉食产量提高上起了主要作用。欧洲和前苏联的产量下降, 而中国的增长

幅度较大 (表 6)。

表 5 世界肉食产量, kt

年 份	1979~1981	1992	1993	1994
全球总产量	135081	184330	188431	194657
其中				
牛肉	44938	51184	50174	50509
羊肉	5632	6965	6883	6886
猪肉	51935	72778	75193	78954

表 6 中国肉食产量, kt

年 份	1979~1981	1992	1993	1994
总产量	14239	35979	40175	44814
其中				
牛肉	229	1617	2105	2253
羊肉	237	650	714	800
猪肉	11704	27488	29714	33835

牛肉产量在 90 年代有所下降, 1992 年下降 32%, 为 51.2Mt, 其中发达国家下降了 4%, 而发展中国家增加了 2%。1993 年牛肉产量持续下跌, 为 50.2Mt。羊肉产量

在 1992 年为 6.965Mt, 1993 年为 6.883Mt, 1994 年为 6.886Mt。羊肉产量的下降主要是由于发达国家的产量减少和非洲地区的干旱所致。而中国的羊肉产量大幅度上升, 一跃成为世界第一羊肉生产国。猪肉的产量持续增长, 发达国家的猪肉产量持续下跌, 而发展中国家尤其是亚洲国家的产量增加。

肉品的国际贸易仍维持在 10Mt 左右, 其中牛肉约占 5.00Mt, 羊肉约占 0.88Mt, 猪肉 1.70Mt、禽肉 2.20Mt。

全球的肉食消费量在 1992 年约提高了 1.4%, 人均年消费量为 33.1kg。发展中国家的人均年消费量在 1992 年约为 19.2kg, 亚洲国家如中国、泰国及马来西亚等均有较大增长。

基本参考文献

1. 刘希良、孔保华、孟岳成,《肉品工艺学》,东北农业大学,1993 年。
2. 陈明造,《肉品加工理论与应用》,艺轩图书出版社,中国台湾,1992 年。
3. Herbert, W. Ockerman, "Chemistry of Meat Tissue", 10th ed., The Ohio State University, USA, 1983.
4. Pearson, A. M., "Processed Meats", 2nd ed., AVI Publishing Company, Inc., 1984.
5. "World Meat Situation and Outlook", ESC/M/93/6.
6. "FAO Yearbook", 1994.

ru he rubuahewu

铷和铷化合物 Rubidium and Rubidium Compounds

雷汉寰 新疆有色金属研究所

1. 铷.....	663	1.4.3. 合金的制备.....	665
1.1. 概述.....	663	2. 铷化合物.....	665
1.2. 性质.....	663	3. 产品规格和分析方法.....	666
1.2.1. 物理性质.....	663	4. 毒性与安全.....	666
1.2.2. 化学性质.....	664	5. 包装、运输和贮存.....	666
1.3. 资源.....	664	6. 经济状况.....	667
1.4. 提取.....	664	7. 用途.....	667
1.4.1. 铷化合物的提取.....	664	参考文献.....	667
1.4.2. 金属铷的制取.....	665		

1. 铷

1.1. 概 述

铷 [7440-17-7], 元素符号 Rb, 银白色稀有轻金属。为周期表中第IA族元素。原子序数 37, 原子量为 85.47, 常见化合价为+1。1861年, 本生(R. W. Bunsen)和基希霍夫(G. R. Kirchhoff)在研究锂云母矿样光谱时, 发现在暗红区有一新的谱线, 根据拉丁语暗红色的意思, 把它命名为铷。

铷的物理性质和化学性质在钾和铯之间。在铯之后, 铷是第二个最具正电性的强碱性元素, 化学活性很强, 在氧及空气中自燃。和铯一样, 具有特殊的光电性能。

1861年, 本生和基希霍夫用电解熔融氯化铷的方法首次制备出金属铷。1886年, 比开托夫(Бекетов)第一次用热还原法——铝还原氢氧化铷得到了金属铷。但在很长时间内, 由于对铷的实用价值和应用范围缺乏了解, 直到1920年以后才开始工业应用, 但也仅限于光电管方面, 用量很少。第一次世界大战前, 德国是唯一的铷生产国, 仅生产几公斤。战后, 生产的优势逐渐由美国取代。50年代开始, 因从处理锂云母提锂后的母液或碳酸碱溶液回收铷和铯成功, 产量才有所增加。铷及其化合物的性质与铯极为相似, 在许多应用领域, 二者可以相互代替。但是, 铯更具正电性, 通常往往选择铯, 因此, 限制了对

铷的需求^[1,2]。

1.2. 性 质

1.2.1. 物理性质

铷是银白色、柔软和有延性的金属, 新鲜断面有金属光泽。铷的物理性质列于表1^[3,4]。

表1 铷的物理性质

性 质	数 据
原子量	85.47
熔点, °C	39.0
沸点, °C	689
密度, g/cm ³	
固态(18°C)	1.522
液态(39°C)	1.472
粘度(39°C), mPa·s	0.6713
熔化时体积增长, %	2.54
蒸气压, kPa	
液态(427~1093°C)	$\lg P = 6.0494 - 3891.8/T$
熔化热, J/g	25.69
蒸发热, J/g	887
比热容, J/(kg·K)	
固态	331.37

续表

性 质	数 据
液态	368.19
气态	241.83
热导率, W/(m·K)	
液态	29.3
电子功函数, eV	2.09
电子亲合力, eV	0.486
离子半径, nm	0.148
电离电位, V	4.159
热中子俘获截面, m ²	7.3×10^{-29}

1.2.2 化学性质

铷的化学活性很强,和铯、钾十分相似,但活性强于钾,是碱金属中正电性第二强的金属。铷在空气中能自燃,燃烧时呈紫色火焰。与水作用特别激烈,甚至在一108℃的温度下能分解冰,反应产物为氢氧化铷和氢。氢氧化铷有极强的碱性,与玻璃和二氧化碳都起作用。铷除在室温下不与氮化合外,几乎和所有的非金属元素都起反应。

铷与卤素的反应能力很强,其卤化物可与铋、铊、镉、钴、铜、铁、铅、锰、汞、镍、钪及锌等卤化物反应生成卤化物复盐。这些卤化物复盐大部分通常是难溶和不吸潮的。铷的碳酸盐、氯化物、溴化物、碘化物、氟化物、氢氧化物、硝酸盐、硫酸盐、硫化物和铬酸盐等,是可溶性化合物。而这类化合物通常容易吸潮。

铷在氧或空气中极易氧化,能生成多种氧化物。已知的氧化物有:黄色的一氧化铷(Rb₂O),棕黑色的过氧化铷(Rb₂O₂),黑色的三氧化二铷或过(超)氧化铷(Rb₂O₃)和暗橙色的超氧化铷或四氧化铷(RbO₄)。

金属铷在氧或空气中控制氧化可生成一氧化铷,若氧过量可生成更高的氧化物。若氧化物中金属铷过量则可在真空中蒸出。金属铷与氧化汞反应亦可产生一氧化铷。

1.3 资 源

天然铷由两个同位素组成,即稳定的⁸⁵Rb [13982-12-1] (占72.15%)和放射性的⁸⁷Rb [13982-13-3] (占27.85%)^[1-3]。

铷在自然界分布很广,但很分散,地壳中平均含量为78ppm^[4],海水中亦含铷。铷没有单独的工业矿物,主要存在于锂云母、铯榴石和盐湖卤水中。锂云母在提取锂的同时,在母液或混合碳酸碱中提取铷的产品。世界上,已知最大的铷矿是加拿大曼尼托巴省贝尔尼克湖的锂铍伟晶岩矿床中的锂云母和铯榴石。锂云母中铷的储量为

1134 t,铯榴石中铷的储量862t。另外,大量的铷是在莫桑比克、纳米比亚和津巴布韦等地的锂云母和铯榴石矿床。

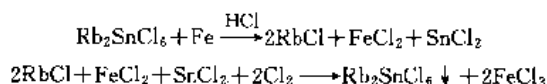
中国铷的资源丰富,遍布全国。江西省宜春锂云母含Rb₂O 1.5%,储量很大。湖南、四川、青海等地均有丰富的铷资源。盐湖卤水以青藏高原、特别是藏北高原和柴达木湖中铷的含量高,资源丰富,储量很大^[6]。

1.4 提 取

1.4.1 铷化合物的提取

锂云母是提取铷的主要工业资源,其组成为K₂(Li, Al)₅₋₈·[Si₆₋₇Al₂₋₁O₂₀]·(OH, F)。锂云母是鳞片、叶片、短柱、厚板状等,其颜色为无色或灰白、玫瑰、紫、粉紫等颜色,玻璃-珍珠光泽,莫氏硬度为2.5~4,密度2.8~3.3g/cm³^[5]。从锂云母中回收铷的传统方法是从碱法提锂后的混合碱溶液或碳酸锂母液中提取,即采用氯锡酸盐法或铁氰化物法^[6]。亦用萃取法。

(1) 氯锡酸盐法 先向碳酸锂母液或混合碱通入二氧化碳,除去大量的钾后,母液用盐酸酸化,加入四氯化锡。由于氯锡酸铷的溶解度略低于相应铷盐的溶解度,铷优先沉淀。过滤后,溶液再用过量的四氯化锡使铷成Rb₂SnCl₆沉淀。混入的杂质可用重结晶法提纯。也可将氯锡酸铷溶解于盐酸,并加入铁屑,通入氯气氧化二氯化锡,使铷以纯的氯锡酸铷沉淀:



先将氯锡酸铷加热分解,待四氯化锡挥发后,用水浸出,过滤,即得到纯的氯化铷溶液。简要流程如图1所示。

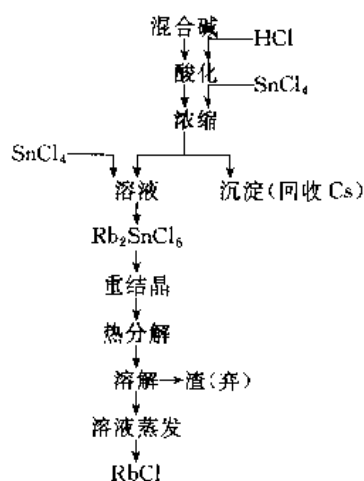


图1 制取 RbCl 简要流程

氯锡酸铷亦可先以铁还原,再加入过氯酸钠使铷生成过氯酸铷,然后加热即得氯化铷。

(2) 铁氰化物法 向碳酸铷母液直接加入亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 及氯化锌, 控制试剂用量, 使铷优先沉淀后的母液再加入过量的亚铁氰化钠及氯化锌, 使铯生成 $\text{Rb}_2\text{ZnFe}(\text{CN})_6$ 沉淀。沉淀干燥后, 在空气中加热分解, 生成碳酸铷及不溶性的铁和锌的混合物, 然后以水浸出, 即得到不纯的碳酸铷溶液。铷的提纯可用再次沉淀亚铁氰化物的方法进行。

(3) 溶剂萃取法 即 t -BAMBP 二乙苯体系从混合碱铷萃余液中萃取分离铷和钾, 分离系数高, 可有效地制得铷的化合物^[7]。

若采用硫酸法处理矿石, 得到的中间产品为铝碱矾混合物, 则铝碱矾可用重结晶的方法分离铷和铯。铝碱矾用热分解的方法可制取铷盐, 或用中和法沉淀铝后, 用离子交换法制取氯化铷。亦可在沉淀铝后用氢氧化钡使硫酸铷转变为氢氧化铷溶液, 经碳酸化制取碳酸铷。

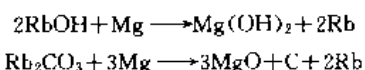
1.4.2. 金属铷的制取

(1) 真空热还原法^[8] 此法是制取金属铷的最简便方法, 在真空下使金属铷从反应混合物中成气态移出。例如, 铷的化合物(如氯化铷、氢氧化铷、碳酸铷等)用还原剂(如钙、镁)还原, 减压下将铷蒸气冷凝收集。其中又以氯化铷的钙还原为最好。

将氯化铷与稍过量的钙屑混合, 在真空中加热至 $700 \sim 800^\circ\text{C}$, 铷被还原, 将铷蒸气冷凝收集即得到金属铷:



氢氧化铷、碳酸铷用镁还原亦可制得金属铷:

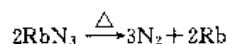


锂云母在真空中于 800°C 用钠还原, 可得到含有钠、钾、铷和铯的碱金属合金。利用碱金属之间的蒸气压差异, 用蒸馏法可进一步分离碱金属。

(2) 电解法 首次制得金属铷, 就是用石墨阳极和铁阴极电解熔融氯化铷而制得。在有隔膜的镍电解槽内, 用铁电极电解熔融的氢氧化铷亦可得到金属铷。

金属铷, 也可先从汞作阴极的溶体中电解得到汞齐, 再从汞齐中回收铷。金属铷, 还可用电解溴化铷-溴化铝的硝基苯溶体而制得。

(3) 热分解法 此法只适合于制取少量的金属。叠氮化铷常温是稳定的, 但加热时容易离解, 在 350°C 附近放出氮。用叠氮酸中和碳酸铷可得到叠氮化铷, 在真空中 500°C 进行热分解即可得到金属铷。



1.4.3. 合金的制备^[9]

铷与其他碱金属可形成低熔合金, 与稀土金属亦能生成合金。但研究较多的是铷与第四及第五族元素间的体系, 因为它们具有独特的可见光的光敏性质。铷与其他元素作用形成的合金, 一般比金属铷要硬和脆, 并具有更高的熔点, 且降低化学活性或提高抗大气腐蚀的能力。

合金粉末的制备过程, 可先称取一定量的金属粉末(如铈粉、铅粉等), 经真空加热脱气后, 以水平方向使粉末平铺于硬质玻璃管中, 再连接真空系统。按化学计量, 在真空中使金属铷定量地缓慢流入装有金属粉末的玻璃管内, 真空封离, 取下玻璃管, 将混合物料仔细摇动, 使混合均匀后, 再置于可转动的加热炉中, 200°C 保温 24h。要使玻璃管经常转动, 以保证粉末与金属铷反应完全和晶体生长。例如铷铈双金属化合物 Rb_3Sb , 反应产物体积长大, 成黑褐色的细小颗粒或粉末状, 熔点为 733°C , RbSb 熔点为 610°C 。

2. 铷化合物

铷的性质与铯相似。铷化合物通常是加入相应的酸于碳酸铷或氢氧化铷的水溶液中来制取。溶液经过蒸发浓缩、结晶和干燥, 即可得到各种化合物。

(1) 铷矾 $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 在稀硫酸溶液中的溶解度, 0°C 时为 7.2g/L , 大于铯矾而小于其他碱金属矾的溶解度。因此, 利用重结晶可除去碱金属杂质。

(2) 硫酸铷 Rb_2SO_4 , 无色斜方晶系。若用起始原料铷矾制取硫酸铷, 可向铷矾溶液中加入石灰, 使氧化铝成一种容易过滤的沉淀析出, 过滤即得到硫酸铷溶液。经过蒸发浓缩, 结晶, 干燥, 得到固体硫酸铷。

硫酸铷亦可用铷矾经 250°C 脱水、高温 950°C 分解后, 再用水浸出得到硫酸铷溶液。

(3) 氢氧化铷 RbOH , 将氢氧化钡加入硫酸铷溶液中, 反应生成硫酸钡沉淀。过滤、滤液即为氢氧化铷溶液。氢氧化铷碱性很强, 蒸发浓缩时可使用纯镍或铂的器皿。

氢氧化铷亦可用阴极和阳极分开的隔室内, 以汞为阴极电解氯化铷水溶液, 将制得的汞齐水解即得到氢氧化铷溶液。

(4) 碳酸铷 Rb_2CO_3 , 无色结晶。通二氧化碳将氢氧化铷溶液碳酸化, 溶液蒸干即可制得碳酸铷。或将草酸铷 $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加热失去一氧化碳亦可制得碳酸铷。草酸铷的制取, 可用过量的草酸加入到沸腾的硝酸铷或氯化铷溶液中蒸发, 直至除去微量的 NO_3^- 或 Cl^- , 最后得到干的固体草酸铷。若草酸铷仍含有过量的草酸, 可先在 250°C 左右赶除过量的草酸, 然后加热至 540°C , 草酸铷即分解为碳酸铷。

(5) 氯化铷 RbCl , 无色立方晶系结晶。向硫酸铷溶液中加入氯化钡或二氯化铅, 过滤除去沉淀, 即可得到

表 2 铷化合物的性质

化合物	分子式	熔点 ℃	沸点 ℃	密度 g/cm ³	溶解度 g/100ml H ₂ O
醋酸铷	RbC ₂ H ₃ O ₂ [563-67-7]	246			86(44.7℃)
铷矾	RbAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O[7488-54-2]	99			1.3(0℃) 43(80℃)
氟化铷	RbF[13446-74-7]	760	1410	2.88	
氯化铷	RbCl[7791-11-9]	715	1390	2.76	77(0℃) 139(100℃)
溴化铷	RbBr[7789-39-1]	682	1352	3.35	98(5℃) 205(113.5℃)
碘化铷	RbI[7790-29-6]	642	1300	3.55	152(17℃) 163(25℃)
硫酸铷	Rb ₂ SO ₄ [7488-54-2]	1073		3.613	36(0℃) 82(100℃)
铬酸铷	Rb ₂ CrO ₄ [13446-72-5]				62(0℃) 95.7(60℃)
硝酸铷	RbNO ₃ [13126-12-0]	316		3.11	19.5(0℃) 452(100℃)
碳酸铷	Rb ₂ CO ₃ [584-09-81]	837(740 分解)			450(20℃)
氢氧化铷	RbOH[1310-82-3]	301		3.203	180(15℃)
高氯酸铷	RbClO ₄ [13510-42-4]			2.9	0.5(0℃) 100(18℃)

氯化铷溶液。但铷盐是一种较贵的试剂。

某些铷化合物的一些性质列于表 2^[1,3,10]。

3. 产品规格和分析方法

金属铷是以两种规格,即 99%和 99.8%纯度的产品供应市场。铷化合物产品规格有两种,即 99%的工业级和 99.5%的高纯级。

特殊级别的高纯金属铷和高纯铷化合物,根据需要提供产品。

锂云母和铯榴石,基本上都是铝硅酸盐矿物。矿物中铷的测定,可先用硫酸和氢氟酸分解矿石后,得到可溶性状态的铷,再采用原子吸收分光光谱法测定。铷化合物中的金属杂质元素,亦采用原子吸收分光光谱法测定。分析时,金属铷要转变为化合物。产品的检验方法已有报道。

4. 毒性与安全^[3,11]

在生物学作用的某些方面,铷和钾很相似。铷在一些生理过程中可以部分代替钾。铷在肌肉中的积累比钾优先。动物试验表明,在低钾的情况下使用大剂量的铷可引起中毒,出现神经肌肉应激性过高的症状,引起急躁、易怒、抽筋甚至死亡。但是,并不能因此表明中等剂量以下的铷对人类就是很毒的东西。因为这些动物试验是在钾量低而使用大剂量铷的特殊情况下所观察到的。虽然如此,也应该是尽可能地避免大量吸入铷。当处理干燥的铷化合物时,应该注意在通风橱通风良好的条件下进行

操作。

在铷化合物中,氢氧化铷是强碱,对皮肤有刺激和有腐蚀性,特别是对眼睛,容易受刺激和腐蚀。铬酸铷和碘化铷,当加热时放出有毒害的气体。高氯酸铷有刺激性。

金属铷,由于化学活性很强,与水作用激烈,会引起燃烧和爆炸,其氧化物烟雾会伤害眼睛、呼吸系统及皮肤。因此,使用的设备和器皿必须经过彻底干燥,处理金属的一切操作需在真空中或惰性气体保护下,在通风良好的条件下进行。

由于金属铷的活性和铷的某些化合物的毒性和刺激性,因此,操作人员必须穿戴工作服、防护帽或防护面罩,与水溶液接触时使用不透水的手套,衣物应容易脱去。当金属着火时不能用水、四氯化碳或二氧化碳灭火,避免引起反应而导致强烈爆炸。应使用干燥的氯化钠或干燥的苏打灰灭火。当金属与皮肤接触时,不能直接用水洗,要先浸入矿物油中,用钳子将金属取出后再用水冲洗。或用外用药油直接涂敷亦甚有效。

5. 包装、运输和贮存^[2]

金属铷产品一般用硬质玻璃小瓶真空封装,每小瓶为 0.5、1、2g 直至 10g。金属铷的化学活性强,易燃易爆。氧化铷亦是易燃易爆物质。硝酸铷是强氧化剂,氢氧化铷腐蚀性很强,高氯酸铷则是极强的氧化剂,有刺激性。铷的硝酸盐或磷酸盐加热时放出有毒蒸气,均存在着危险性,应按照危险品的规定进行包装、运输和贮存。应

存放在干燥、安全的地方,必须采取安全保护措施。

金属铷,数量较小时是采用玻璃小瓶真空封装,数量较大者可用密封的不锈钢圆筒封装,圆筒可用真空或惰性气体保护。运输时用铝箔卷筒保护玻璃瓶,装入填充有膨胀蛭石的金属盒中,金属盒应支持在有膨胀蛭石作填充的木箱中,以防震动、防止机械冲击和防火。

6. 经济状况^[2,6]

金属铷及其化合物的世界消费量,没有可靠的统计数据。估计目前年消费量约为 2~3t。国外的研究工作一直在高技术应用方面,特别是磁流体发电(MHD)。美国是目前主要的铷的消费国家。主要应用在研究部门如化学工业、电子工业及能源工业。

美国、德国、英国和前苏联等都生产金属铷和铷化合物。美国主要生产厂是凯威奇铷工业公司(KBI)的卡波特(Cabot)公司和宾夕法尼亚州卡里利(Callery)的MSA研究公司。

铷和铷化合物的性质与铯相似,但从经济上铯更占优势,往往选择铯。因此限制了铷的发展。虽然正在研究铷的潜在新用途,但在近期内对铷的需求量不会有明显的增加。然而可以肯定,铷的世界产量足够满足当前的需求。

中国对铷的生产及铷的应用研究开展较晚,1958年开始研制和小规模生产多种铷化合物和金属铷,并少量提供特殊级别的产品。80年代,从锂云母提锂后的混合碱中批量生产多种铷化合物。从盐湖卤水中亦有少量试制产品提供市场,但都规模很小。

目前,中国对铷及其化合物的需求量很小,但随着工业现代化的发展,应用领域的工作正在逐步扩大和深入,预期今后肯定有较快的发展。

金属铷的价格:高纯级(99.8%),1990年为40~50元/g,1994年为50~70元/g。

铷化合物价格:工业级800~1200元/kg,高纯级约2000~7000元/kg。

7. 用途^[2,4]

金属铷及其化合物主要用于研究发展中的新兴技术领域。铷用于提高磁流体发电机和热离子发电机的发电效率,亦用于离子推进技术、催化剂及电子计算机的记忆元件,用于化学工业、电子工业、生物学领域等。

铷在工业上的应用,最早是在真空中作吸气剂,亦用作光电池的光导材料。因为它容易被可见光、红外光和紫外光的光能离子化,发射光电子用来接通电子回路。由于铷能够在很宽的波长范围内将光波转换为电能,和其他元素相比,铷是高效光电导体。

在磁流体发电方面,发射的离子化气体(等离子体)通过强磁场将热能直接转变为电能。铷作为诱导材料加

入到MHD燃料中,可降低燃料离子化所需的温度,改善离子焰的传导性,增加所产生的能量。

热电转换器是直接热能转化为电能。由于铷容易离子化,热电转换器由阴极发射的电子被高电位的阳极接收。离子化的铷蒸气在电极间使电荷中和,减少电子的相互排斥,从而增强了电子流。

铷及其化合物也用于生物学领域的研究。例如,氯化铷可配合或代替氯化铯作脱氧核糖核酸(DNA)、病毒及其他大分子超速离心分离的密度梯度介质。

在药理学上,铷的盐类用作镇静剂治疗癫痫。碘化铷可代替碘化钾治疗甲状腺肿大。碘化铷亦可用于治疗眼球突出症及性病。铷的盐类还可用于抗休克药物。放射性铷可作为药物试验的生物示踪物,以跟踪药物在体内的运行。为了鉴定产品的责任或有人伪造产品的情况,制造者在他们的产品中加入一定量的铷作为化学标志,以鉴别自己的产品。

^{87}Rb 放射 β 粒子后衰变为锶,可用于放射性测定。测定铷和锶两种同位素之比来确定某些岩石和矿物的生成年代。

碳酸铷加入玻璃中可以降低导电性,提高玻璃的强度及耐用性,可用于制造特种玻璃及光学纤维的生产。

在化学工业上,铷及其化合物在氯化、脱氢、聚合、氧化和同位素交换等过程中,都有催化或助催化作用,尤其是作为助催化剂已广泛应用。如在环氧化物氢化过程中,硫酸铷可稳定镍催化剂并提高产率。铷盐在合成氨生产中作为助催化剂可强化生产过程。

铷也用作单独催化剂。如用于碳氢化合物的氢化。铷汞齐可在丁烯炔氢化为丁二烯的过程中起催化作用。脂肪酸的热分解也需铷作催化剂。金属铷可使芳香烃氢化成脂肪族。此过程即使在硫存在的情况下,也能完成转化过程。

铷已在电子学和光谱学上作为频率的标准,亦用作时间标准。铷原子钟的短期稳定性较高,用于要求体积小和重量轻的地方。

参考文献

- [1] 李铭谦,《国外铷铯工业》,118~128页,中国工业出版社,北京,1965年。
- [2] 雷汉襄摘译,新疆矿冶,(2),27~29(1986)。
- [3] Whalay, T. D., "The Chemistry of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium", 2nd ed., 1975.
- [4] 稀有金属应用编写组,《稀有金属应用》,上册,51~53页,冶金工业出版社,北京,1974年。
- [5] 稀有金属手册编辑委员会,《稀有金属手册》,上册,211、336页,冶金工业出版社,北京,1992年。
- [6] 《有色金属进展》,下篇,第27分册,49~58页,中国有色金属工业总公司,北京,1984年。

- [7] 陈正炎等, 稀有金属, 16 (5), 331~337 (1992)。
- [8] Moolenaar, R. J., *J. Metals*, 16 (1), 21 ~ 24 (1964)。
- [9] 新疆冶金研究所冶炼室金属组, 稀有金属, (1), 53~55 (1979)。
- [10] 日本化学会编, 《无机化合物合成手册》, 第 2 卷, 126~127 页, 化学工业出版社, 北京, 1986 年。
- [11] 北京医学院第三附属医院职业病科编, 《金属中毒》, 394~397 页, 人民卫生出版社, 北京, 1977 年。

ru he ruzhipin

乳和乳制品 Milk and Milk Products

金世琳 内蒙古轻工·乳品科学研究所

1. 概述.....	669	4. 乳品加工.....	678
2. 乳的基本概念、成分与结构.....	670	4.1. 工艺原理.....	678
2.1. 乳的基本概念.....	670	4.2. 加工工艺.....	679
2.2. 乳的成分和性质.....	670	4.2.1. 乳的预处理.....	679
2.3. 乳的结构.....	671	4.2.2. 杀菌、灭菌及无菌包装.....	680
2.3.1. 脂肪球.....	671	4.2.3. 清洗.....	683
2.3.2. 酪蛋白胶束.....	671	4.2.4. 发酵成熟.....	684
2.3.3. 乳清球蛋白.....	672	4.2.5. 脱盐.....	686
2.3.4. 脂蛋白颗粒.....	672	4.2.6. 蒸发浓缩.....	688
2.3.5. 矿物质组分.....	672	4.2.7. 膜技术.....	689
2.3.6. 体细胞.....	672	4.2.8. 喷雾干燥.....	689
2.4. 乳的变化.....	672	5. 乳品工业中的能耗及节能.....	692
3. 营养价值.....	672	5.1. 能量耗用.....	692
3.1. 乳脂质.....	673	5.2. 节能途径与措施.....	692
3.2. 乳蛋白质.....	675	5.3. 节能与环保.....	693
3.3. 乳糖和碳水化合物.....	676	6. 经济概况.....	693
3.4. 矿物质.....	676	参考文献.....	693
3.5. 维生素.....	677	基本参考文献.....	694
3.6. 酶类和有机酸.....	678		

1. 概述

乳品工业是以乳为原料,通过各种加工工艺制成品种繁多的乳制品,可作为最终产品进行小包装,供消费者直接食用或饮用;也可作为中间产品进行大包装,供其他食品工业作为配料,再制成各种种类的食品和饮料。所以,乳品工业是与一般食品工业紧密结合而发展的,近年来这种趋向更加显著。

乳品工业是古老的,但它在整个食品工业中许多领域,特别是在科学研究和教育方面,还是比较年轻的。乳是极易腐败的,是一种多成分的胶体液,用传统的食品加工方法大规模处理乳是不适宜的,所以在乳品工业中不断出现新工艺和新技术,而且主流趋向是机械化、自动

化。乳的生产和加工吸收了现代科学技术后取得了长足的进步,生物科学、基因工程、冷冻精液、人工授精、胚胎移植等广泛应用于奶牛品种改良和育种;使用生长激素(BST)和抗体激素复合体给奶牛注射,可以使牛奶产量提高15%以上;电子技术的应用,使乳品工业实现了自动操作,大大提高了劳动生产率和生产速度;酶工程的应用,产生出许多新的乳制品;膜技术使乳品工业发生了显著变化,不仅产生了一系列新产品,而且大大节省了能源;营养学和医学的进步,使乳制品对人类发挥了更好的营养保健作用和医疗效果,特别是对于一些常见病、多发病以及癌症等与乳和乳制品关系方面的深入研究取得了明显的成果,对婴幼儿的发育成长与乳和乳制品的作用之间的关系取得了科学的解释;微生物的研究和有益菌

的应用以及生物工程,在乳品工业中发挥了极大的作用,等等。以上一系列现代科学技术的应用,使乳品工业走进现代化,出现了划时代的新面貌。

目前世界上每年为人类提供生乳超过 500Mt, 与小麦、玉米、稻谷的产量接近,成为人类日常生活的重要食物。乳品工业为人类提供了质量非常好的自然食品、营养保健食品。乳是人们身边日常能够最方便地获得的完全营养食品,是其他任何单一食物无法取代的食品。按乳中含有成分折算,乳为人类提供大约 17.5Mt 的乳脂肪,相当于世界动植物油脂的一半,同时还为人类提供大约 16.0Mt 的乳蛋白质,也将近世界家畜肉类蛋白质总量的一半,可以想象乳和乳制品在人类生活中所占的重要地位。

2. 乳的基本概念、成分与结构

2.1. 乳的基本概念

乳是哺乳动物的乳腺由生理作用在泌乳期内分泌的一种具有胶体特性的生物学液体,是多种成分的混合物。已经证实,牛乳中至少有 100 多种化学成分,主要由水、脂肪、磷脂、蛋白质、乳糖、盐类、维生素、酶类以及免疫物质等组成。牛乳中化学成分的含量会依乳牛的品种、泌乳期、个体牛的健康状况、疾病、饲养与放牧条件以及挤奶情况等因素的变化而不同。

各种成分在乳中并不是都呈真正溶液状态存在,除了其中所含乳糖和一部分可溶性盐类及水溶性维生素能够形成真正溶液状态之外,蛋白质与一部分盐类络合,以微小胶束形态形成胶体悬浮液,脂肪则以脂肪球形态成为乳浊液状态存在于乳中。所以说,正常牛乳是由 3 种体系构成的一种均匀稳定的悬浮状态和乳浊状态的胶体性液体。

乳中水是分散介质。脂肪以脂肪球形态存在于乳浊液中,脂肪球直径约为 0.1~10 μ m,绝大部分为 2~5 μ m;蛋白质呈亚微粒形态存在于胶体悬浮液中,微粒直径约为 5~300nm;乳糖及可溶性盐类则以分子、离子态溶于水,呈超微微粒状,直径不到 1nm。牛乳中所含的水分绝大部分以游离状态存在,成为乳的胶体体系的分散介质。也有极少部分水是同蛋白质结合存在的,叫作结合水;在乳糖结晶时和乳糖晶体一起存在的叫作结晶水。

2.2. 乳的成分和性质

在一些乳品化学文献中虽已极为详细地讨论了乳的化学成分,但对于乳的成分的认识还是不完全的,这部分是因为知识的缺欠,部分是因为试验方法的不完备,但更为主要的还是因为乳本身具有很大的易变性和多变性,这种易变性和多变性不仅受乳牛品种、遗传等方面的影响,而且同一品种的乳牛也受饲料、饲养条件、季节、泌

乳期以及乳牛年龄和健康与疾病条件等的影响。即使是健康牛挤出的正常牛乳,其定性的成分虽较为恒定,而在其组分的含量、结构和大部分物理性质上却有较大范围的变化。显然,文献中的数据与测定时的具体条件,如乳牛品种、气候、季节、泌乳期、饲养情况等有关,所有这些都会影响乳的成分、含量和结构。甚至有时所发表的数值往往只是任意对一个乳样所进行的仅仅一次测定的结果,而另外的数值则又是几个样品的平均值,有的是对一群乳牛在一年中进行测定的平均结果,而这些平均值有时没有清楚地注明是用何种数量单位来表示,结果必然会严重影响相互比较。而且,乳还可能含有一些污染物,通常仅以痕量存在,这些成分的含量往往取决于偶然因素,例如铜的变化幅度非常大,在文献中有时铜的含量从 8 μ g/kg 到 5mg/kg,幅度差异很大。

乳中成分的变化给科学研究造成很大麻烦,对乳品加工也产生很多问题。季节上的和其他的波动影响产品的产量和成分,微小的变化对产品质量可能有相当大的影响。例如,乳制品的热稳定性取决于乳蛋白质和矿物质组成的热敏感情况,它会影响乳在杀菌过程中的稳定性,影响甜炼乳的老化变稠及稀奶油在咖啡中的羽毛状絮凝物的生成,还会影响凝乳酶对乳的凝结和脂肪球在均质工艺过程中的结块现象等。

某些外来物质对乳的质量产生有害影响。例如不良滋味、铜和乳脂肪氧化之间的影响,抗菌素和发酵剂成熟等之间的影响,这都是众所周知的。

此外,成分名称的表示方法容易混乱。例如,乳中的盐类和乳的灰分,严格来讲并不相同。灰分是指乳在低赤热的温度(550 $^{\circ}$ C)燃烧灰化时所得的白色残留物。灰分的组成并不正确反映乳中盐类的存在状态,因为燃烧灰化过程中会发生一些化学反应,从而显著改变了盐分在乳中的存在状态。过去常用各种金属的氧化物来表示乳中矿物质含量,例如 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 、 SO_3 等,用百分率来表示,但这容易导致误差,使灰分含量偏高。现在一般不用氧化物,而是用元素来表示乳中矿物质含量,例如 K、Na、Ca、Mg、P、S 等,以 mg (单位质量乳中)来表示。由此可以看出,乳中盐类、矿物质和乳的灰分这三者严格来讲并不是同一的。

乳的化学成分见表 1,物理性质见表 2。

表 1 乳的化学组成

成 分	含量, %	说 明
水	85.0~89.0	
蛋白质	2.7~3.3	主要为酪蛋白,还有白蛋白、球蛋白和其他低分子蛋白
脂肪	3.0~5.0	主要为甘油三酸酯,由 20 余种脂肪酸形成;还有少量类脂质,如卵磷脂、脑磷脂等磷脂类和甾醇

续表

成 分	含量, %	说 明
乳糖	约 4.7	分为 α -乳糖、 α -乳糖水合物和 β 乳糖 3 种, 经乳糖酶分解而成乳糖, 经乳酸菌作用生成乳酸
灰分	约 0.7	无机成分主要有 K、Na、Ca、Mg、P、S、Cl 等, 还含有 Al、Mn、Mo、Zn、B、Br、F、I、Si 等微量成分
其他		包括维生素 A、D、E、K、F, 维生素 B 类, 抗坏血酸, 烟酸等; 水解酶、还原酶和氧化还原酶; 非蛋白氮; 有机酸; 风味物质; 色素; 细菌抑制物质等

表 2 乳的主要物理性质

项 目	数 值
相对密度 d_{44}^{20}	1.032
比热容 (15℃), kJ/(kg·K)	3.89~4.02
冰点, °C	-0.540
沸点 (101.3kPa), °C	100.17
酸度, °T	13~17
滴定酸度 (以乳酸重量计), %	0.12~0.15
pH 值	6.3~6.9
粘度 (20℃), Pa·s	
全脂乳	0.0020
脱脂乳	0.0018
表面张力 (20℃), N/m	
全脂乳	0.046~0.0475
电导率 (20℃), mS/m	
全脂乳	0.004~0.005

2.3. 乳的结构

乳中大部分是水, 约占乳的 87%。乳中主要的结构要素如表 3 所示。

由表 3 可以看出, 研究牛乳以及乳品加工时, 胶体科学很重要。所有的颗粒都表现布朗运动, 都具有静电荷, 在 pH 值 7 时带负电荷, 因而常常具有离子电偶层。乳中的颗粒几乎都呈球状体, 并且有相当大的表面积, 存在于乳中的各结构要素分述如下。

2.3.1. 脂 肪 球

牛乳并不是简单的油/水型(水包油型)乳浊液, 虽然很多性质都相似于这种简单的体系状态。脂肪球具有一个完整的膜, 在稳定状态下可使每个脂肪球独立存在于乳浆中, 这种膜不能简单地认为像一些表面活性物质那

表 3 乳中主要的结构要素及其性质

项 目	乳			
	脂肪球	乳 浆		
		酪蛋白胶束	乳 清	
			球蛋白	脂蛋白颗粒
主要组分	脂肪	酪蛋白、水及盐类	乳清蛋白	类脂及蛋白质
呈现形态	乳浊液	微细分散状态	胶体溶液	胶体分散状态
含量, %				
按干重计	约 3.8	约 2.8	约 0.6	约 0.01
按体积计	约 0.042	约 0.066	约 0.006	约 0.0001
颗粒直径 nm	(0.1~10) $\times 10^3$	10~300	3~6	约 10
数量, 个/ml	10^{10}	10^{14}	10^{17}	10^{14}
比表面积 cm ² /ml 乳	700	40000	50000	100
密度(20℃) g/ml	0.92	1.11	1.34	1.1
可见手段	显微镜	超显微镜	电子显微镜	电子显微镜
光散射	非常混浊, 白色	混浊, 青蓝色	昏暗	很小 (可忽略)
分离手段	烧结玻璃	素瓷滤器	玻璃纸 (赛璐玢)	玻璃纸 (赛璐玢)
扩散速率 mm/h		0.1~0.3	0.6	0.4
絮凝性	在冷的状态下由凝集素引起	由酸或凝乳酶引起	由热引起	

注: 乳中存在的大部分分子和离子在溶液中的直径为 0.4~1nm, 其扩散速率约为 5mm/h。

样是一个单分子膜, 因为膜中含有很多成分, 而且至今还未能确切地阐明其复杂的结构。膜约占乳脂肪总量的 2%。

脂肪球里的脂肪并不永远是液状, 在室温下就有一部分呈结晶状态。脂肪含有很多不同组分, 而其组成在各个脂肪球间是不同的, 即使在同一头奶牛同一次挤出的乳中也是不同的。

2.3.2. 酪蛋白胶束^[1]

酪蛋白胶束由蛋白质、矿物质和水组成。酪蛋白是一些不同型分子的络合物, 具有不同的性质, 它们的比例不是一定的。主要的酪蛋白部分是 α 、 κ 和 β 酪蛋白, 但也有其他组分。

严格来讲, 酪蛋白并不是完全单纯的蛋白质, 除氨基酸外, 还含有磷酸盐和糖苷, 如己糖类和唾液酸等残基。

酪蛋白在乳中以酪蛋白酸盐状态存在,主要是钙盐,并且与磷酸钙相结合,而且具有离子交换的性质。一般通称为酪蛋白酸盐-磷酸钙络合物。它也含有 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和柠檬酸根。乳中的这种络合物粒子叫做酪蛋白胶束(或称微团),值得注意的是一小部分酪蛋白(β -酪蛋白)不存在于胶束里,而是存在于乳清中,特别是在低温时更是如此^[2]。

绝大部分胶束由直径约为10~12nm的球状微团构成,一般每个胶束约含12个蛋白质分子,有时大的胶束含有 10^3 或更多的酪蛋白分子^[3,4]。

胶束中含有很多水,1g酪蛋白中除含有大约0.25g结合水外,另外还吸收大约多到2g的水分,但应着重指出,这吸收的水分并不是纯水,而是吸附的乳清。胶束可能占据了牛乳的大部分体积,对其内部结构尚了解得不够。胶束还含有脂酶,也可能含有蛋白酶。

2.3.3. 乳清球蛋白^[1]

乳清中有真正的球蛋白,蛋白质颗粒可以认为是大分子,它具有负电荷,与正抗衡离子 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 及结合水相缔合。65℃以上,乳清蛋白开始变性,变为不溶性,这说明其大部分与酪蛋白胶束相缔合。

乳清中除了含有标准的乳清蛋白(包括 β -乳球蛋白、 α -乳白蛋白、血清白蛋白和免疫球蛋白)外,还含有脉-脉,即低分子量的蛋白质物质,同时还有多肽、二肽、三肽以及氨基酸、一些含氮化合物、酶类和水溶性维生素,这说明它是包容一个从胶体粒子直到真正溶液的连续相范围。

2.3.4. 脂蛋白颗粒

乳中脂蛋白颗粒的研究是从胚胎学方面进行的,定量的结果还很缺乏,仅知脂蛋白颗粒含有磷脂和其他甘油酯、胆固醇、蛋白质和核酸,以及一些酶类如碱性磷酸酶和黄嘌呤氧化酶等。当脱脂乳经超离心分离时,脂蛋白沉淀于酪蛋白胶束上,形成一薄层,在电子显微镜下呈现各种不同形状的颗粒,并且含有各个单独分离的微绒毛和高尔基液泡残屑。

2.3.5. 矿物质组分

矿物质的一部分与蛋白质结合,通常称为胶体磷酸盐,在酪蛋白胶束中则呈现为磷酸盐络合物。在胶束之外尚未发现胶体盐类的存在。铜则与一些蛋白质或脂肪球膜结合。

其他矿物质主要表现为离子,但有一部分,特别是柠檬酸钙,即使在溶液中也不解离。 Ca^{2+} 的浓度远远低于乳清中的总钙,但它对蛋白质的稳定性非常重要。乳的离子强度约为0.07。

2.3.6. 体细胞

虽然体细胞被当作混入乳中的外部颗粒来考虑,但不能忽视它作为乳的结构要素存在于乳中。健康牛的乳中一般含 $10^4 \sim 5 \times 10^5$ 个细胞/ml,主要是白血球,直径为10 μm 左右,它们在乳中的含量一般为0.05%以内。如果细胞含量过多,则会使乳的性质产生某些变化,对一些乳制品的生产工艺产生影响。这种细胞含有全部普通的细胞质物质、酶类和可能特别重要的抑菌物,乳中的过氧化氢酶主要存在于体细胞中。

2.4. 乳的变化

刚分泌出的乳汁并不呈现固定的平衡状态,而是在乳房中就已开始变化。不同组成的乳汁在乳腺细胞的不同位置生成,然后在泡腔中汇合,这里可能发生变化,如由于吸回作用而使某些成分的浓度发生变化。不同时期的泌乳也会使乳的组成不同,许多不同的乳汁混合之后则又进一步产生变化。乳房中的物理条件也在变化,如乳汁的压力在变化,乳汁流经狭小的毛细管状的输乳导管时脂肪球的大小会起变化。

挤奶和加工时,空气会进入到乳中,这会变更乳的组成,而且可能开始发生化学反应(如氧化),但更重要的是乳中增加了结构要素,就是空气泡。空气-水之间的界面对所有表面活性物质(如蛋白质和类脂物)呈现大的亲和势。空气的介入会引起很多变化,如蛋白质的表面变性和脂肪球膜的损伤等。

牛乳放置于室温中物理变化最显著,如稀奶油上浮和脂肪球的絮凝、脂肪的结晶、粘度的变化等。化学变化中包括氧化和盐类平衡的错综复杂的变化、各种各样的酶的作用等,其中有些变化了解得比较清楚,有些则了解得还很不够。

由于污染而使微生物进入到乳中,则会使乳发生更复杂的变化,同样,其他污染特别是铜会显著使乳发生变化。乳品工业中不同的加工过程也会使乳发生变化,如在乳的流送、加热、浓缩、干燥等过程中,以及炼乳、巴氏杀菌乳、灭菌乳、酸乳、乳粉、干酪等成品保藏过程中的变化等等。

只靠化学成分的知识不能完全阐明乳的性质和乳的变化行为,这里还需要某些物理、化学结构要素方面的知识。对于乳品工业中的各种加工工艺,更需要关于乳的结构方面的知识。但关于这方面的知识还很不完全,比如还不能在酪蛋白胶束和残留的乳清不发生变化的情况下完全分离出酪蛋白胶束,至今关于酪蛋白胶束的真正组分和结构仍然停留在假说和构想的阶段,有待于深入研究。

3. 营养价值

乳制品被认为是保护食品(protective food),这归因

于其出色的营养价值。对乳和乳制品的利用从下列几个方面来考虑:

- ① 总营养素密度和乳制品的质量;
- ② 钙对防止骨质疏松症、高血压和结肠癌的作用;
- ③ 纯培养发酵乳制品在促进最佳肠道生态中的作用;
- ④ 乳制品的止龋齿作用;
- ⑤ 乳制品对老年人胃溃疡和儿童剧烈胃肠道病的保护作用;
- ⑥ 促进儿童的最佳发育成长;
- ⑦ 对糖尿病的作用和妇女在健身方面与减肥食品中的应用。

但也有下列几个方面影响消费者对乳和乳制品的利用:

- ① 对脂肪、胆固醇、钠和糖有顾虑;
- ② 对乳糖不耐症和对乳过敏有顾虑;
- ③ 对使用各种添加剂和合成制品的增多有顾虑;
- ④ 对化学药物与细菌污染有顾虑;
- ⑤ 对乳和乳制品的不理解(认识上的迷惑,因惧乳而拒乳)。

3.1. 乳 脂 质

乳脂质的营养价值涉及的内容很广,在这里是指一般的方面,即:

- ① 脂肪是热能来源之一,热量系数高,每 1g 脂肪大约可释放 37.7kJ 的热量^[5];
- ② 乳脂肪是脂溶性维生素 A、D、E、K 等的载体和传递者;
- ③ 乳脂肪较其他动物脂肪含有较多的必需脂肪酸,必需脂肪酸对细胞结构和前列腺素的合成具有特殊作用;
- ④ 乳脂肪对人体细胞结构和细胞膜功能具有重要作用;
- ⑤ 乳脂肪较其他动物脂肪易于消化。

乳脂肪在乳制品中的另一个重要价值是风味,其丰润圆熟的风味绝非其他脂肪所能比拟。奶油(butter)、稀奶油(cream)、冰淇淋等许多乳制品中乳脂肪之所以能与其他廉价代用脂肪竞争不衰的原因也在于此。

乳脂质在牛乳及人乳中各成分含量对比见表 4^[6,7],各种不同的乳制品中脂质的含量见表 5^[8~10]。

乳脂肪较其他食用动物如猪、牛脂肪易于消化,经大白鼠喂养测定其肠内 50% 吸收速率以乳脂肪最易消化。消化率甚至高于加氢硬化的玉米油、大豆油、葵花油等植物油。以天然奶油和以加氢硬化的菜籽油制成的人造奶油及仅是加氢硬化的菜籽油 3 种奶油喂养大白鼠的对比结果,其消化率分别为 97.4%、94.5% 和 91.6%。

(1) 脂肪酸 乳脂肪中含有大约 200 种以上的脂肪

表 4 乳脂质在牛乳及人乳中各成分含量对比

成 分	含量, % (重量)		存在形式
	牛乳	人乳	
甘油三酸酯	96~99	98	脂肪球
甘油二酸酯	0.3~1.6	0.7	脂肪球
甘油单酸酯	0.002~0.1	痕量	脂肪球
磷脂	0.2~1.0	0.26	脂肪球膜及乳浆
脑苷脂类	0.01~0.07		脂肪球膜
甾醇	0.2~0.4	0.25	脂肪球及膜
游离脂肪酸	0.1~0.4	0.4	脂肪球及乳浆
碳水化合物	痕量		脂肪球膜
甾醇酯	痕量		脂肪球膜
蜡	痕量		脂肪球
角鲨烯	痕量		脂肪球
脂溶性维生素			脂肪球
μg/g 脂肪类			
胡萝卜素	6~10	1~12	
维生素 A	6~20	5~50	
维生素 D	痕量	痕量	
维生素 E	5~100	50~800	
维生素 K	1	15	

表 5 各种不同的乳制品中脂质的大约含量

制 品	组成, % (重量)			
	总脂肪	磷脂	胆固醇	游离脂肪酸
全乳	4	0.035	0.013	0.008
脱脂乳	0.06	0.015	0.002	0.003
稀奶油	10	0.065	0.030	0.017
稀奶油	20	0.12	0.06	0.032
稀奶油	40	0.21	0.12	0.06
从 20% 稀奶油获得的 的酪乳 ^①	0.4	0.07	0.005	0.002
从 40% 稀奶油获得的 的酪乳 ^①	0.6	0.13	0.011	0.002
奶油	81	0.25	0.21	0.12

① butter milk.

酸,其中许多种类的脂肪酸是以痕量存在,但其对人体的价值不能忽视^[11]。脂肪酸包括饱和的和不饱和的,还有支链脂肪酸、羧酸和环状化合物等,所以乳脂肪成分在天然脂肪中是最复杂的、变化最多的^[6]。表 6 中列举了乳脂肪中 15 种含量较多的脂肪酸,这 15 种脂肪酸占乳脂肪的 1%^[12]。从表 6 可以看出,乳脂肪中短链脂肪酸(C₄~C₈)含量较高,这是乳脂肪的特征之一。

① 饱和脂肪酸及多烯不饱和脂肪酸 一般认为饱和脂肪酸会增高血清中胆固醇含量,而多烯不饱和脂肪

表 6 乳脂肪中主要脂肪酸的平均含量和含量范围, %

脂 肪 酸	平均含量	含量范围
丁酸 (C ₄)	3.6	2.5~6.2
己酸 (C ₆)	2.3	1.4~3.8
辛酸 (C ₈)	1.3	0.5~1.9
癸酸 (C ₁₀)	2.7	1.9~4.0
月桂酸 (C ₁₂)	3.3	1.9~4.7
豆蔻酸 (C ₁₄)	10.7	7.8~14.0
肉豆蔻酸 (C ₁₄₊₁)	1.4	0.3~2.6
十五烷酸 (C ₁₅)	1.2	0.4~2.3
棕榈酸 (C ₁₆)	27.6	22.0~41.9
棕榈油酸 (C ₁₆₊₁)	2.6	0.9~4.6
十七烷酸 (C ₁₇)	0.9	0.4~1.6
硬脂酸 (C ₁₈)	10.1	6.2~13.6
油酸 (C ₁₈₊₁)	26.0	19.7~34.0
亚油酸 (C ₁₈₊₂)	2.5	0.8~5.2
亚麻酸 (C ₁₈₊₃)	1.4	0.3~2.9

酸会降低胆固醇含量。动脉硬化及冠心病与血液中的高胆固醇含量有关, 所以应多摄取含多烯不饱和脂肪酸的脂肪, 使膳食脂肪中多烯不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸之比 (P/S) 至少保持 1:1, 而且多烯不饱和脂肪酸至少要占摄取热量的 10%。C₁₂ 或 C₁₂ 以下的饱和脂肪酸 (短链和中链脂肪酸) 并不会导致胆固醇含量升高。乳脂肪中含有较高比例的短链和中链脂肪酸, 摄取正常量的奶油对血清中的胆固醇含量并无影响。

多烯不饱和脂肪酸的二十二碳六烯酸 (DHA) 对婴儿神经系统及视力正常发育有重要影响, 用于哺育早产儿和新生儿的奶粉配方中应添加二十二碳六烯酸和花生四烯酸 (AA)。

② 必需脂肪酸 必需脂肪酸不同于其他大部分脂肪酸, 不能在动物体内合成以满足动物体的需要, 只有从食物中摄取^[13]。多烯不饱和脂肪酸中的亚油酸 (顺, 顺-9, 12-十八碳二烯酸)、亚麻酸 (顺, 顺, 顺-9, 12, 15-十八碳三烯酸) 及花生四烯酸 (顺, 顺, 顺, 顺-5, 8, 11, 14-二十二碳四烯酸) 都是必需脂肪酸。摄取亚油酸和花生四烯酸可以恢复由于缺乏必需脂肪酸而停止的生长机能, 并能治愈由于缺少必需脂肪酸而患的皮肤病症; 亚麻酸虽然能恢复生长机能, 但对治疗皮肤病无效。乳脂肪中大约有 3% 的亚油酸和 0.5% 的花生四烯酸, 必需脂肪酸含量较低, 单靠乳和乳制品不能满足每人每日应摄取 10g 以上的必需脂肪酸的需要。

乳脂肪中存在的必需脂肪酸的大部分测定结果都不是明确地指出其结果就是亚油酸、亚麻酸或花生四烯酸, 而只是以二烯酸、三烯酸、四烯酸及多烯酸如六烯酸等的形式即 (18:2, n-6)、(18:3, n-3)、(20:4, n-6)、(20:5, n-3)、(22:6, n-3) 等的形式表示其测定结果。这样, 结果中不仅包含必需脂肪酸, 而且包括具有不同双

键位置的不具旋光活性的异构体, 即反式的和其他同类的。二烯酸 (亚油酸) 的 1/4~1/2, 三烯酸 (亚麻酸) 和四烯酸 (花生四烯酸) 的痕量部分是共轭式的, 其共轭式部分不具有必需脂肪酸的活力。乳脂肪中含有具有生物活力的顺-顺亚油酸, 但不能满足婴儿对必需脂肪酸的需要量, 故在婴儿乳粉配方中要增加顺-顺式的多不饱和脂肪酸。

乳在 130℃ 加热 20s, 会损失亚油酸的 34%、亚麻酸的 13%、花生四烯酸的 7%。瓶装乳在 118℃ 灭菌 14min, 会损失亚油酸的 37%、亚麻酸的 21%、花生四烯酸的 35%。反之, 在干燥过程中没发现亚油酸和花生四烯酸有损失现象; 乳粉在室温下贮藏, 经 7~8 个月后有些损失。

③ 短链脂肪酸 乳脂肪中含有较多的短链 (C₄~C₈) 和中链 (C₈~C₁₄) 脂肪酸, 这些脂肪酸具有杀菌作用^[14]。对革兰氏阴性菌, 短链脂肪酸较长链脂肪酸更有抑制作用。短链脂肪酸对神经节苷脂, 即中枢神经系统组织中存在的一种半乳糖脑苷脂的唾液酸转移酶的活性, 是必不可少的。

(2) 胆固醇 乳中胆固醇含量 (见表 7) 为 13g/100g 乳, 折算成乳脂则为不到 3mg/g 乳脂^[15]。胆固醇主要存在于脂肪球膜中, 相当于膜脂质的 0.4~3.5%。乳中胆固醇的 80% 呈游离状态, 仅有少量呈酯化状态。母乳中胆固醇含量还稍高于牛乳^[15]。人每日要在体内合成

表 7 乳和乳制品及其他食物中胆固醇平均含量

种 类	胆固醇含量, mg/100g
牛乳	13
脱脂乳	2
人乳	20
山羊乳	10
绵羊乳	11
酪乳	2
炼乳	30
稀奶油	90
干酪	0~100
奶油	230
脱脂乳粉	20
全脂乳粉	100
鱼	30~70
小麦	70~90
香肠	80~100
野味	110
虾、贝类	150
肝	280
肾	350
蛋	500
蛋黄	1500
脑	3100
鱼肝油	5000

1~4g 胆固醇, 以保持血液中恒定地含有 10~12g。在人体内胆固醇总含量应为 100~150g。从膳食中摄取的胆固醇大约相当于体内合成的 1/5, 所以每人每日摄取 750mg 左右为宜, 其中 14% 可由乳和乳制品提供。

胆固醇具有若干重要功能, 它是细胞膜的一种重要的结构化合物, 是合成胆汁酸和甾类激素的起始物质, 对脂质的传递起一定的作用, 也是神经组织的一个组成成分。所以, 从膳食中摄取一定量的胆固醇是必要的, 但应注意不可过多。

3.2. 乳蛋白质

色氨酸、苯丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苏氨酸、蛋氨酸、赖氨酸和缬氨酸这 8 种氨基酸是人体必需的, 组氨酸也是婴儿必需的。表 8 列举了成人每日必需氨基酸的需要量, 并列出了能满足这些氨基酸需要量所应摄取的牛乳数量。

表 8 成人每日必需氨基酸需要量和相应需要提供的牛乳量

种 类	最低需要量 g	牛乳中的含量 g/L	需要提供的 牛乳量, L
色氨酸	0.25	0.5	$\frac{1}{2}$
苯丙氨酸+酪氨酸	1.1	3.5	$\frac{1}{3}$
亮氨酸	1.1	3.4	$\frac{1}{3}$
异亮氨酸	0.7	2.1	$\frac{1}{3}$
苏氨酸	0.5	1.7	$\frac{1}{3}$
蛋氨酸+胱氨酸	1.1	1.2	1
赖氨酸	0.8	2.7	$\frac{1}{3}$
缬氨酸	0.8	2.2	$\frac{1}{2.5}$

表 8 中列出蛋氨酸+胱氨酸, 因为胱氨酸能够部分地满足含硫氨基酸的作用; 同样也列出苯丙氨酸+酪氨酸, 其中酪氨酸也是能够满足苯丙氨酸的作用。

从表 8 中可以看出, 每日摄取 0.5L 牛乳基本可以满足必需氨基酸的绝大部分需要, 仅是蛋氨酸+胱氨酸有些不足(蛋氨酸是乳蛋白质中的限制氨基酸), 需饮用更多的牛乳或吃些干酪来补充。因此可以说乳和乳制品能够充分满足必需氨基酸的需要量, 特别是乳和乳制品能够平衡其他食品中的蛋白质。植物性食品中大约有 30% 蛋氨酸含量不足, 大豆蛋白中也缺少蛋氨酸和胱氨酸。

FAO/WHO 的一组专家提出一个参考蛋白质的理想的必需氨基酸数量, 将参考蛋白质与全蛋蛋白质(鸡蛋)、牛乳蛋白质和乳清蛋白质进行比较, 见表 9。

表 9 指出, 牛乳蛋白质能够满足所有必需氨基酸的

表 9 几种蛋白质与 FAO/WHO 提出的参考蛋白质中必需氨基酸比较

种 类	含 量, %			
	参考 蛋白质	鸡蛋 蛋白质	牛乳 蛋白质	乳清 蛋白质
色氨酸	1.0	1.5	1.4	2.1
苯丙氨酸+酪氨酸	6.0	10.5	10.5	7.3
亮氨酸	7.0	9.1	10.4	11.1
异亮氨酸	4.0	6.7	6.4	6.8
苏氨酸	4.0	5.1	5.1	8.0
蛋氨酸+胱氨酸	3.5	5.9	3.6	4.8
赖氨酸	5.5	6.9	8.3	9.9
缬氨酸	5.0	7.5	6.8	6.8
总计	36.0	53.2	52.5	56.8

需要。从表中还可以看出, 乳清蛋白质具有较高的生理价值, 其中含有的必需氨基酸较参考蛋白质高出很多, 而且色氨酸、亮氨酸、苏氨酸和赖氨酸含量比鸡蛋蛋白质中还多。然而鸡蛋蛋白质则含有较多的含硫氨基酸, 同时苯丙氨酸+酪氨酸含量也高。膳食中含有酪蛋白和乳清白蛋白者较用纯氨基酸组成的模式参考蛋白质者更易于为人所接受。

为了使体内必需氨基酸保持最佳的利用率, 同时还要有一些非必需氨基酸。鸡蛋蛋白质和乳蛋白质中含有足够的非必需氨基酸, 因为蛋氨酸在乳蛋白质中是限制氨基酸, 所以一定要考虑蛋氨酸需要量的满足, 为此用乳清蛋白来增补普通牛乳以提高生理价值较为理想, 乳清蛋白浓缩物(WPC)是一种方便的高质量蛋白质。

乳蛋白质中含有丰富的必需氨基酸, 当添加于其他食用蛋白质特别是植物蛋白质中时, 可以提高食物的生理价值。乳蛋白质可以添加于面包或其他谷物制品中, 以增高食物中赖氨酸的含量。76% 的乳蛋白质和 24% 的谷物蛋白质的混合物生理价值最为理想, 甚至比乳蛋白质单独的生理价值还高。这些混合物的生理价值较各个蛋白质单独计算而得的生理价值结果要高, 这是所谓互补作用。

下述试验结果表明了这一作用。面包的生理价值为 52, 干酪为 76, 两者混合食用时混合物的生理价值也可达 76; 如果面包与干酪隔日单独摄取, 则生理价值降为 67。添加乳清蛋白于马铃薯中同样会增高其生理价值, 两者蛋白质的最佳配比为 1:1。乳蛋白质添加于大米、花生粉、玉米粉及豆粉中具有同样效果, 添加于水果、蔬菜中也有效。75% 的鸡蛋蛋白质和 25% 的乳蛋白质的混合物生理价值可达 118.5。

食用蛋白质必须是易于消化的。乳蛋白质的可消化性高于植物蛋白, 这是因为乳蛋白质水解时释放出大量低分子量肽, 比大豆蛋白水解后游离的肽要多很多^[16]。这些肽类能够在小肠内吸收。乳蛋白质的真可消化性为

96, 而植物蛋白质为 78~84。乳蛋白质特别是酪蛋白的可消化性是很好的, 因为乳经过均质处理和杀菌等工艺过程, 可以使乳蛋白质特别是酪蛋白在胃中形成微细的凝块; 不经均质及杀菌等工艺处理的乳在胃中会形成大而硬的凝块, 不易消化。

乳蛋白质特别是乳清蛋白具有很高的生理价值, 在住院患者的膳食中非常有用。例如, 对于肝硬变患者, 乳蛋白质是适宜的, 因为乳蛋白质能促进新细胞的生成; 对于肾功能损伤患者, 依靠高生理价值的蛋白质可减轻肾脏的负担; 乳与乳制品可以用于胃粘膜发炎和胃溃疡患者, 因为乳蛋白具有强大的缓冲力量, 可以预防胃酸过多; 乳与乳制品对于高尿酸血症和痛风患者也是理想的蛋白质膳食来源, 与其他蛋白质比较, 乳与乳制品不含嘌呤, 而嘌呤是尿酸合成的前体, 尿酸会造成痛风和导致尿结石的形成。

在以牛乳为基础的婴儿食品配方中, 使其组成成分尽量相似于母乳是必要的。配制乳中蛋白质含量为 1.4~1.8%, 蛋白质、脂肪、碳水化合物之比为 1:2:4, 酪蛋白与乳清蛋白之比为 40:60, 故以牛乳为基础时必须降低酪蛋白含量, 提高乳清蛋白的比率。

母乳中含有较牛乳为多的乳清蛋白, 但两者的必需氨基酸含量相似, 从这一点来看, 母乳与牛乳两者具有相同的生理价值。但母乳蛋白质的可消化性稍高于牛乳, 牛乳的 NPU 值也稍低于母乳。母乳的特殊生理效应是由于它非常易于消化, 并且排出很少量的尿素。其高度的可消化性同它的蛋白质的凝固性有关, 因而优于牛乳蛋白质。母乳中的酪蛋白胶束粒子较小, 而且沉淀时是呈极微细的分散状态, 从而更易于被消化酶降解。然而牛乳经过热处理形成软凝块, 也可以使其凝固性质接近母乳。婴儿每日必需氨基酸的需要量和母乳与牛乳提供的量见表 10。

表 10 婴儿每日必需氨基酸需要量和
母乳与牛乳提供量, mg/kg 体重

种 类	需要量		摄取量	
	平均值	幅度范围	母 乳	以牛乳为基础的配方乳
色氨酸	30	13~40	53	35
苯丙氨酸+酪氨酸	160	100~240	260	263
亮氨酸	150	76~226	288	260
异亮氨酸	90	17~126	165	160
苏氨酸	60	49~98	130	128
蛋氨酸+胱氨酸	85	75~115	100	90
赖氨酸	90	83~131	178	208
缬氨酸	85	65~115	170	170
组氨酸	30	16~46	65	70

在婴儿配方乳中使用乳清蛋白浓缩物, 会使其中必需氨基酸含量组成近似于母乳。母乳或牛乳的 α -乳白蛋白的氨基酸组成对婴儿都是理想的。近年来对牛磺酸(氨基乙磺酸)在婴儿喂养中的作用引起注意, 牛磺酸可以从蛋氨酸或胱氨酸出发在体内合成, 对人体来说并不是必需氨基酸, 但对婴儿至少在一定时期内似乎是一种必需的营养素, 它对大脑发育具有一定作用。母乳中牛磺酸含量大大多于牛乳, 对不能母乳喂养的新生儿推荐喂以增补了牛磺酸的配方乳或乳粉。

3.3 乳糖和碳水化合物

乳糖是仅含于哺乳动物乳汁中的二糖, 牛乳中大约含 4.7% 的乳糖。乳汁中乳糖含量变动不大, 仅是在初乳中含量有所降低, 这是因为初乳中盐类含量增高。母乳中乳糖含量高于牛乳, 可达 7%; 分娩后的初乳中乳糖含量降低, 大约为 3~4%。除乳糖外, 乳中还有少量其他的碳水化合物, 大约有 30 种从三糖到八糖类范围的低聚糖, 还有岩藻糖、N-乙酰氨基葡萄糖和 N-乙酰神经氨酸。牛乳中这些低聚糖的含量极少, 仅为 100mg/L 左右。乳糖在受到高热后有一部分发生异构化, 异构乳糖甜度大于乳糖, 溶解度也大于乳糖。

乳糖的营养价值如下。除产生热量外, 乳糖对人体内钙的吸收有促进作用, 这是因为乳糖在肠道内由细菌作用而生成代谢产物乳酸, 乳酸可以促进人体对钙的吸收。同样道理, 饮用乳酸制品也有助于钙的吸收。其次, 乳糖对人体肠道内的菌丛具有效应。乳糖在胃中并不水解, 在小肠上部有少量吸收, 在小肠内通过时被存在于上皮细胞上的乳糖酶水解成葡萄糖和牛乳糖, 这些低聚糖适合于人体肠道内自身菌丛的生长增殖, 同时产生的乳酸会抑制嗜碱性细菌, 使嗜酸性菌丛占优势。异构乳糖不能被乳糖酶水解, 但能在双歧杆菌和嗜酸乳杆菌的作用下断裂, 成为双歧杆菌及嗜酸乳杆菌的生长因子, 同时产酸, 以抑制腐败菌。

乳糖不像蔗糖那样能造成儿童龋齿。乳糖还被认为对脂肪的代谢具有作用, 可以解消脂肪肝的发展。异构乳糖可预防含有胆固醇的胆结石的形成。糖尿病患者的膳食中如果含有乳糖, 每日摄取 35~50g 时并无妨碍, 所以糖尿病患者饮用牛乳是适宜的, 可获得生理价值很高的蛋白质, 同时也摄入了乳糖。

母乳中乳糖含量高于牛乳, 而且磷含量较低, 所以在婴儿对钙的吸收、促进骨骼和牙齿的矿化上, 母乳优于牛乳。

3.4 矿物质

牛乳中矿物质的含量大约为 7.3g/L。牛乳与母乳中矿物质含量比较见表 11。

钙和磷的 20% 是与酪蛋白结合形成酪蛋白酸钙-磷

表 11 牛乳与母乳中主要矿物质含量比较

种 类	含 量, g/L			
	牛 乳		母 乳	
	平均含量	幅度范围	平均含量	幅度范围
钙	1.21	0.9~1.4	0.31	0.1~0.45
磷	0.95	0.7~1.2	0.15	0.11~0.18
钾	1.50	1.0~2.0	0.52	0.36~0.90
钠	0.47	0.3~0.7	0.15	0.1~0.22
氯	1.03	0.8~1.4	0.42	0.38~0.46
镁	0.12	0.05~0.24	0.037	0.015~0.06
硫	0.32	0.2~0.4	0.14	

酸钙络合物, 大约有 1/3 的镁也与酪蛋白结合。其余 80% 的钙和磷中, 钙的 50% 呈胶体无机钙型态, 30% 呈离子态溶于乳中; 磷则 40% 呈胶体无机磷型态, 30% 呈离子态, 10% 是与脂质结合。矿物质含量受季节和饲料的影响很小, 只是在初乳中含量增高。除钙、磷、钾、钠、氯、镁、硫等外, 乳中还含有以痕量存在的铜、铁、钴、钼、锌、锰、碘等, 但含量的变动幅度很大, 而且这些元素在乳中大部分是以有机化合物形式存在。

母乳中矿物质含量大约为 2g/L, 低于牛乳, 其中牛乳中磷含量为母乳的 6.6 倍, 钙为 3.9 倍。牛乳中钙磷比约为 1:0.8, 母乳约为 1:0.5, 所以生产婴儿配方乳粉时使用的牛乳要经过脱盐处理(电渗析或离子交换), 以调整矿物质含量。

推荐成人每日从膳食中摄取的矿物质和痕量元素见表 12。

表 12 推荐每日从膳食中摄取的矿物质的量

种 类	推荐量, mg	1L 牛乳所提供量, %
钙	800	150
磷	800	120
钾	2000	75
钠	2000	24
氯	3000	34
镁	300	40
铜	2	6
铁	12~18	4
钴	0.5	
钼	0.5	11
锌	12	30
锰	4	
碘	0.15	50
氟	1	13

1L 牛乳可以提供钙需要量的 150% 和磷需要量的 120%。钙和磷除对人体骨骼和牙齿的形成和维护具有重要作用外, 在血液和各种软组织以及其他一系列代谢过程

中也发挥重要作用, 例如钙在保证神经和肌肉应激、神经冲动传递、维持心动节律和保持血钙稳定等方面非常重要。乳和乳制品是最理想的钙来源, 特别是脱脂乳和干酪, 因为乳中的钙是与蛋白质结合的, 这种型态的钙最易被人体吸收。同时乳中含有乳糖、维生素 D 和柠檬酸等, 更有利于钙的吸收。乳和乳制品是预防佝偻病和骨质疏松症最理想的食物。

3.5. 维生素

乳中含有所有已知的维生素, 只是含量有所不同。牛乳和母乳中各种维生素含量比较见表 13。

表 13 牛乳与母乳中维生素含量比较, mg/L

种 类	牛乳中含量		母乳中含量	
	平均值	幅度范围	平均值	幅度范围
维生素 A	0.37	0.1~0.9	0.53	0.1~1.2
类胡萝卜素	0.21	0.05~0.4	0.24	0.05~0.75
维生素 B ₁ (硫胺素)	0.42	0.2~0.8	0.15	0.03~0.3
维生素 B ₂ (核黄素)	1.72	0.8~2.6	0.37	0.06~0.8
维生素 B ₆ (吡哆醇)	0.48	0.17~1.9	0.10	0.03~0.28
维生素 B ₁₂ (钴胺素)	0.0045	0.002~0.007	0.0003	0.0001~0.002
尼克酸	0.92	0.3~2.0	1.7	1.0~2.8
叶酸	0.053	0.01~0.1	0.043	0.001~0.14
泛酸	3.6	2.6~4.9	2.1	1.0~6.7
肌醇	160	30~400	300	100~500
维生素 C (抗坏血酸)	18	5~30	47	20~90
维生素 D (胆钙化甾醇)	0.0008	0.0001~0.002	0.001	0.0001~0.011
维生素 E (生育酚)	1.1	0.2~2.0	5.4	1.0~23.0
维生素 K	0.03	痕量~0.17	0.015	
生长素	0.036	0.01~0.07	0.007	0.001~0.02
胆碱	170	50~450	75	10~140

牛乳经过一系列加热处理, 维生素有所损失, 含量会降低^[17]。

维生素 A 在乳制品加工过程中的正常热处理条件下不会受到破坏。

维生素 B₂ 在正常条件下也不会破坏, 但必须防止日光直接照射, 照射 0.5h 破坏 28%, 照射 1.0h 破坏 38%, 1.5h 可达 50%, 2.0h 达 66%, 3.5h 达 72%。

泛酸在乳制品加工过程中几乎不被破坏。

叶酸在牛乳加工及热处理中不受破坏。

维生素 D 不受破坏。

3.6. 酶类和有机酸

牛乳中大约有 40 种酶已被检出,大部分是在乳腺中合成,也有些是从血液进入乳中的。

母乳中许多酶类含量高于牛乳,如溶菌酶,母乳中含量为 40mg/100ml,而牛乳仅为 13 μ g/100ml。但母乳中 β -葡萄糖苷酸酶、过氧化物酶活力仅为牛乳的 1/20,碱性磷酸酶、核糖核酸酶、黄嘌呤氧化酶也低于牛乳。酶类对人体营养关系最显著者是乳糖酶,有的人由于体内缺少乳糖酶而造成乳糖不耐症。

溶菌酶通过消化道后仍然保持其活性,可以直接破坏细菌的细胞壁而起到杀菌作用,对革兰氏阳性菌、大肠菌都有杀菌作用。溶菌酶对抗体活性具有增高作用,所以它是母乳中保护婴儿免遭病毒感染的一个免疫成分,婴儿配方乳粉中添加溶菌酶是必要的。

乳中含有一种非常有效的天然抗菌系统,对于保护 1 个月以内的新生儿免除肠内感染很有作用。抗菌系统包括抗毒素系统,如免疫球蛋白、溶菌酶、补体、乳铁传递蛋白及乳过氧化物酶等,在所有哺乳动物的乳中都存在,但含量有所不同^[18]。

乳中的有机酸,含量最多的是柠檬酸,占有机酸的 90%,平均含量为 1.7g/L,初乳中含量高。柠檬酸在乳中起一种缓冲作用,以保持酪蛋白酸钙络合物的稳定性,另外在发酵乳制品中还有一种产生芳香风味的成分。柠檬酸对人体的生理功能是减低电离血清钙的尿排泄,以防止骨骼无机成分的过度流失,可以促进矿化作用,所以婴儿食物中要添加一定量的柠檬酸。

乳中的唾液酸含量,牛乳约为 15mg/100ml,母乳约为 50mg/100ml,它是糖脂和糖蛋白合成的重要成分,对婴儿形成脑神经节苷酯非常重要。另外,牛乳中绝大部分核苷酸是以乳清酸状态存在,而母乳中几乎不存在乳清酸,但核糖核酸含量高于牛乳。核苷酸对婴儿起调节生长的作用,它是婴儿体内合成核酸的前体,并能使风味接近母乳,而且能促进酪蛋白的消化。牛乳中所含的乳清酸具有降低胆固醇的作用,同时还有解毒作用。乳中还含有少量的丁酸、丙酸、乙酸、丙酮酸、甲酸和乳酸、马尿酸、苯甲酸、尿酸、草酸、水杨酸以及脂酮酸等。脂酮酸被认为可能是一个生长因子,它存在于乳的脂肪球膜中。

4. 乳品加工

4.1. 工艺原理

乳品工业中的加工工艺可以概要地分为加工车间外部的物料转换关系和加工车间内部的物料转换关系两部分。

加工车间外部的物料转换关系见图 1,它表示出:①原乳的供应;②工程服务系统;③废弃物的排除与回收处

理;④最终产品的贮存与出厂。图 1 中加工车间内部的物料转换情况见图 2,它是由 6 个辅助的厂内物料转换关系构成,其中标准化区域中包括净化和主要制造过程的准备阶段,即原料的预处理,包括原料中细菌及酶的控制管理、固体物含量的控制、化学成分及状态的控制、物理状态的控制,属于这一过程的有脱气、净乳、杀菌、稀奶油分离、脱臭等。经过上述步骤调节好了的原料送到主要制造过程生产产品,同时排除废弃物并回收余热,产品经过包装后入库、出厂。

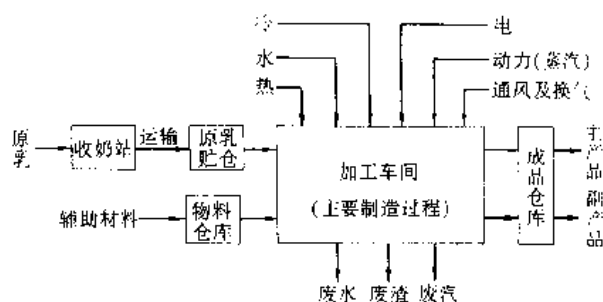


图 1 加工车间外部的物料转换关系

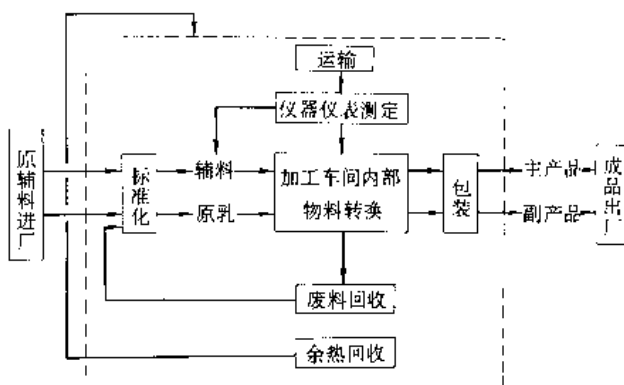


图 2 加工车间内部的物料转换关系

乳品工厂工艺过程中的物料转变如图 3 所示,大致可分为 3 个主要区划:①固态形成;②固液分离;③加热、脱水及整形。

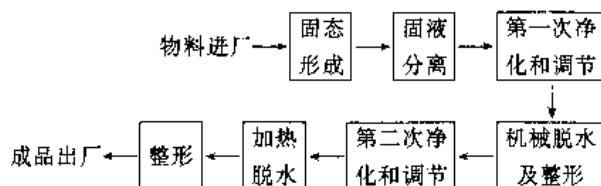


图 3 乳品工厂工艺过程中的物料转变

乳品加工过程的分类及作用归纳于表 14。

表 14 一般乳品工厂加工过程分类及作用 (之一)

加工过程	奶油	干酪	干酪素	乳清蛋白	乳糖	乳粉及乳清粉	炼乳
固态形成	搅拌形成奶油粒	凝块形成和切割	凝块搅碎	加热沉淀	结晶	脱水形成粉末	
固液分离	排除酪乳	排除乳清	排除乳清	静置沉降	离心脱除母液	喷雾干燥排除水分	标准化
第一次净化及调节	水洗加盐	堆放保温	水洗	水洗	水洗		添加稳定剂
机械脱水及整形	压练	加盐、入模压榨	离心脱水	过滤	离心脱水	流化床附聚	
第二次净化及调节		成熟	搓碎	洗涤搓碎		喷涂卵磷脂	
加热脱水			沸腾床干燥	干燥	干燥	第二段干燥	浓缩
整形	压型包装	整修	粉碎过筛	粉碎过筛		过筛	冷却结晶

按照细菌和酶的控制、固体物含量的控制、化学成分及状态的控制和物理状态的控制,列举各种乳制品在加工过程中的情况于表 15。

表 15 一般乳品工厂加工过程分类及作用 (之二)

加工过程	奶油	干酪	干酪素	乳清蛋白	乳糖	乳粉及乳清粉	炼乳
细菌及酶的控制	杀菌成熟	杀菌成熟	酶法凝固		保护乳糖免遭发酵	杀菌,酶的破坏	杀菌,酶的破坏
固体物含量的控制	含脂率	标准化	脱脂	脱脂蛋白	除蛋白及盐类	调节脂肪标准化	调节脂肪标准化
化学成分及状态的控制	中和脱臭	成熟度,控制氨基酸及肽	脂肪及凝块	pH 值	灰分及结晶	脂肪、糖及颗粒控制	脂肪、糖及稠度控制
物理状态的控制	脂肪结晶及盐分和水珠的控制	硬度及组织状态控制	色泽及颗粒	色泽及颗粒	色泽及结晶	颗粒附聚	粘度、色泽

4.2 加工工艺

乳制品的加工工艺是以经过合理组合编制而成的程

序控制的化工单元操作来进行生产。近年来,随着微型电子计算机的发展,在乳品工业中逐渐实现了生产流水线及全车间的自动程序操作和控制。又由于检测技术的进步,有的实现了在线检验和自动控制,大大提高了劳动生产率,加快了生产速度,达到了均衡、快速、有节奏、准确的现代化生产方式。

由于乳和乳制品是含有生物活性物质成分的原料和成品,具有对热和氧的敏感性,所以其加工工艺中所采用的化工单元操作必须考虑避免长时间的高温 and 高压,尽量在减压条件下操作,例如真空输送、真空脱气、真空蒸发浓缩、真空干燥、负压下的喷雾干燥和沸腾床干燥、真空包装等。在温度的选用方面则采用冷冻浓缩和冷冻升华干燥以及超高温瞬间热处理等。近年来,许多新工艺、新技术逐渐被乳品工业采用,例如膜技术、分级分离(fractionation)、离子交换、电渗析、凝胶过滤、固相酶、生物反应器、深冷超速分离、超低温等技术的应用,使乳品加工工艺出现了新的面貌。

4.2.1 乳的预处理

原料乳进厂后必须经过一系列预处理,然后进一步加工制成各种乳制品。下述预处理过程对于生产各种乳制品都是通用的。原乳经运奶槽车运进厂后,经过检验、脱气、计量、过滤、冷却,泵入贮乳仓(silo)贮存,由贮乳仓泵出时再经过脱气、净乳、分离、标准化、均质和热处理预杀菌,以上这一段即为乳的预处理。因为被处理的物料是均相的流体,故全部是管道化、连续式进行。

(1) 脱气 牛乳中含有微量气体,主要为二氧化碳、氧和氮,挤奶时二氧化碳减少,氧、氮增多,放置在空气中时乳中氧增加更多,如不进行脱气处理,可能开始发生化学反应(氧化),但更重要的是乳中增加了结构元素,即空气泡,这不仅会影响乳计量的准确性,而且空气-水之间的界面对乳中具有表面活性的物质如蛋白质和类脂物呈现大的亲和势。空气的进入会引起很多变化,如蛋白质的表面变性和脂肪球膜的损伤等,从而使乳的不稳定性增大,影响以后的加工处理,如在杀菌器的加热面上易引起结垢,还会降低分离机的脱脂效率,当自动直接进行标准化时会影响计算的准确性。生乳中一般含大约 6% (体积) 的气体。

(2) 冷却 进厂的原乳乳温一般在 10℃ 以上,有的甚至达 20℃,在泵入贮乳仓之前必须冷却至 4℃ 以下。普遍使用板式换热器,用冰水连续式地冷却到 4℃ 以下,经管道泵入贮乳仓。

(3) 净乳、分离及标准化 进行乳品生产时,乳从贮乳仓泵至离心净乳机进行净化,以除去原乳中含有的杂质,根据欲生产的产品品种进行分离及标准化,以调正乳中的脂肪含量。如生产奶油,则尽量分离出稀奶油(cream)。各种不同的乳制品中脂肪含量见表 16。

表 16 不同乳制品中的脂肪含量

制 品	脂肪含量, %	全乳固体含量, %
全脂生牛乳	≥ 3.20	≥ 11.70
饮用消毒牛乳	≥ 3.00	≥ 11.20
脱脂乳	≤ 0.06	≥ 8.6
稀奶油	10.00	
稀奶油	20.00	
稀奶油	25.00	
稀奶油	30.00	
稀奶油	35.00	
奶油	≥ 82.00	≥ 84
淡炼乳	≥ 8.00	≥ 26
甜炼乳	≥ 8.00	≥ 28
全脂乳粉	25~30	
全脂加糖乳粉	20~25	
脱脂乳粉	≤ 1.50	
硬质干酪	≥ 25.00	

目前一般使用净乳、分离、标准化三用机,可在同一机上进行净化、分离和标准化,只需预先将调节阀加以调整即可自动直接进行标准化。离心分离在乳品加工工艺中是使用非常普遍的一项单元操作,它的作用是:净化,除去杂质;分离脱脂,分出乳脂肪;标准化,调整脂肪含量。

(4) 均质 一般用均质(均化)来防止乳的相分离。当乳、淡炼乳和稀奶油长时间放置时,相的分离通常是脂肪上浮。均质首先使脂肪球破裂为很多小球,数目可以达到原来脂肪球的 1 万倍,而且能够使脂肪球均匀地分散在乳中。均质也能抑制脂肪球结成团块或聚结。例如,对冰淇淋混合料进行均质,就能在冷凝过程中防止过度地形成脂肪小团粒。又如在乳粉生产中,经过均质可避免出现游离脂肪。饮用的巴氏杀菌全脂乳和淡炼乳及酸乳的生产中,经过均质可以防止稀奶油上浮,使成品中的脂肪均匀地分布,成品色泽更白,风味更纯熟。生产干酪时,可以加快凝乳酶对乳的凝固,降低氧化的敏感性。

但均质也有不利之处。例如,生产奶油(butter)时,如果进行均质,则损害稀奶油的搅乳性质(churning)及发泡性质;经过均质的乳在分离时,其分离效果不良;均质乳对光线敏感,会很快产生一种金属腐蚀臭味,也对解脂敏感,如有脂酶残留则易引起脂肪分解;均质还会降低蛋白质的热稳定性,对灭菌乳或淡炼乳进行均质有时会使成品贮藏中出现蛋白质沉积在包装容器壁上的现象。

目前多使用三柱塞式高压均质机。乳品工业中使用的均质压力通常为 14700kPa (150kgf/cm²)。如采用二级均质,则第一级压力为 3430kPa (35kgf/cm²) 左右。

(5) 预杀菌 原乳中有时含有较多的嗜冷性细菌和

耐热性细菌,如芽孢杆菌等,即使在低温的贮乳仓中仍能生长。这种乳如不经热处理预杀菌而直接进行正式杀菌或灭菌,有时细菌不易被全部杀死,特别是其孢子耐热性极强,而且其毒素在高温下也不易破坏,进入最终产品中会有害人体健康,所以现代乳品厂一般都有热处理预杀菌(thermization)工序。将乳先经过一段一般的巴氏杀菌温度但时间很短(63~65℃, 15~20s)进行热处理,泵入贮乳槽中存放一段时间,使菌的孢子形成营养细胞,再经正式杀菌或灭菌,可得理想的效果。

4.2.2 杀菌、灭菌及无菌包装

乳制品加工中最主要的工艺过程是对乳的杀菌和灭菌。目前广泛采用的方法是加热法。从其经济性和杀菌效果来考虑,广泛使用蒸汽。

(1) 杀菌 其工艺大致分为以下 3 种。

① 低温长时间杀菌法(LTLT法) 这种方法也叫保持式杀菌法(holding pasteurization),杀菌条件为 62~65℃、30min。因为加热时间长,而且不是连续式,故效率低。多采用夹套冷罐,中间夹层可通入蒸汽、热水或冷水进行间接加热和冷却,罐内具有搅拌装置,可使乳均匀受热。现在只有小型乳品厂使用。

② 高温短时间杀菌法(HTST法) 这种方法是连续式加热和冷却,效率高,受热时间短,节省能耗,杀菌条件为 72~75℃、15~16s,或 80~88℃、10~15s 或 3~5min。根据原乳的质量和乳制品产品的种类确定杀菌条件,例如干酪乳可以采用较弱的杀菌条件,炼乳、乳粉、冰淇淋混合料则要采用较强的杀菌条件。高温短时间杀菌法目前多采用板式换热器。其工艺流程如图 4 所示。

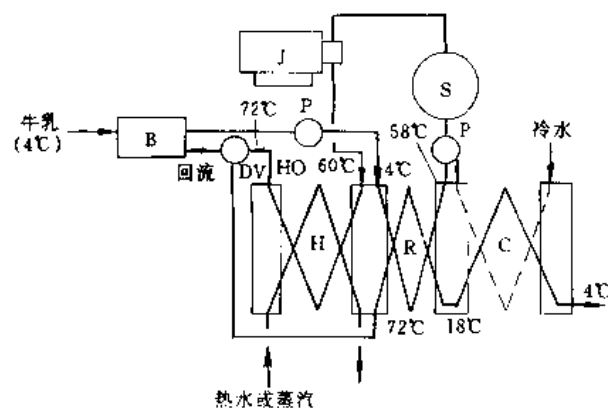


图 4 高温短时间杀菌法工艺流程

B—平衡槽; P—乳泵; S—标准化机; J—均质机;

DV—流向转换阀; HO—保温段; H—加热段;

R—热交换段; C—冷却段

乳从平衡槽 B 中泵入板式换热器的热交换段 R 处,与杀过菌的牛乳进行热交换,热交换效率一般在 80%左右,原乳从 4℃经过与 72℃的杀菌乳进行热交换

而预热到 58.4℃ (图中注为 58℃), 杀菌乳则从 72℃ 经过与 4℃ 的原乳进行热交换而冷却到 17.6℃ (图中注为 18℃)。经过热交换而预热的牛乳通过标准化机 S 和均质机 J 之后, 连续不断地送入加热段 H 处, 由蒸汽或热水加热到 72℃ (杀菌温度)。之后, 通过保温段 HO 保持 15~16s。已经达到 72℃ 的杀菌乳通过流向转向阀 DV 送到热交换段 R, 温度降到 18℃ 左右, 再进一步通过冷却段 C, 由冰水急速冷却到 4℃, 然后流出, 灌装。

图 4 中流向转换阀 DV 的作用是控制杀菌乳的杀菌温度。杀菌温度是 72℃, 如果乳温达到了 72℃, 则流向转换阀会自动将乳送到热交换段; 如果乳温尚未达到 72℃, 则流向转换阀也会自动将乳以逆流方向返回平衡槽, 重新进行杀菌, 即所谓“打回流”。

③ 超高温瞬时杀菌法(UHT 法) 采用超高温杀菌方法生产的杀菌乳, 经过良好包装后, 在冷藏下可存放 20 天; 如果是灭菌乳, 经过灭菌包装, 可在常温下存放 3~6 个月。一般常用的是板式换热器型, 其全套设备包括平衡槽、板式热交换器、乳泵、真空泵、均质机、标准化机、温度自动控制器及温度自动记录装置。其工艺流程如图 5 所示。

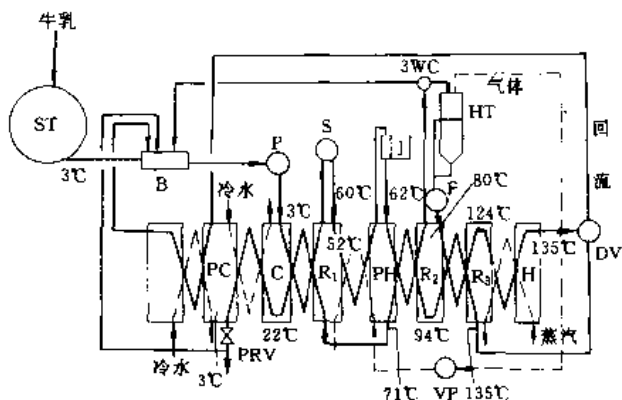


图5 超高温杀菌工艺流程

ST—贮乳槽; B—平衡槽; P—乳泵; S—标准化机;
J—均质机; PRV—加压调节阀; VP—真空泵;
DV—流向转换阀; HT—真空脱臭机; 3WC—三通阀;
PC—回流牛乳冷却段; C—冷却段; R₁—第一热交换段;
PH—第一加热段; R₂—第二热交换段;
R₃—第三热交换段; H—第二加热段

因该法较高温短时间杀菌法的温度高得多, 故该设备的构造也较为复杂。牛乳加热到 135℃ 以前, 为了使牛乳对热稳定, 须先将牛乳预热到 80~83℃, 保持 2~3min, 这一阶段一般采用真空脱臭机, 即图中的 HT。HT 是一个密闭的立式圆筒型锥底的不锈钢罐, 同真空泵 VP 连接, 开动真空泵使罐内达到减压状态, 可以起到脱臭的效果。图中的加压阀 PRV 使牛乳达到一定的压力后

流入板式杀菌器, 用蒸汽加热。图中 DV 为流向转换阀, 可使未达到杀菌要求的乳回流到平衡槽 B 中。冷却用冰水。其他流程与高温短时间杀菌法相同。

(2) 灭菌 灭菌乳, 特别是蒸汽直接喷射法生产的, 虽然经过了很高温度的热处理, 但因受热时间非常短, 其营养价值并未受到很大损失, 只是装瓶加压灭菌法生产的灭菌乳中维生素受到较严重的损失。灭菌乳的生产工艺按照传热的方式分为间接加热式和直接加热式, 间接加热式又分为装瓶法、管式热交换法和板式热交换法; 直接加热式又分为蒸汽直接喷射法和牛乳喷射法。

① 装瓶灭菌法 有间歇式(固定式或回转式压热器)、半连续式(隧道式)和连续式(水静压式)3种。

② 管式热交换灭菌法 工艺流程如图 6 所示。

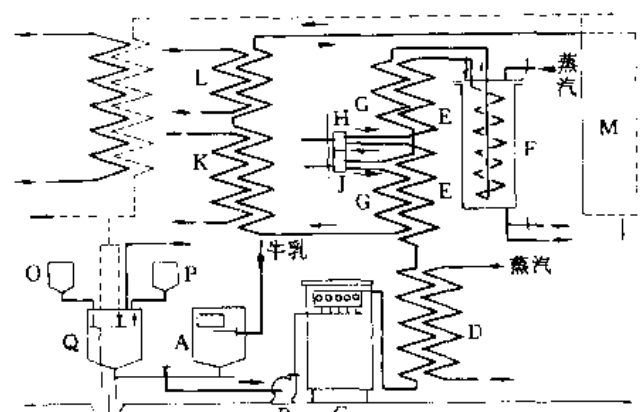


图6 管式热交换灭菌法工艺流程

A—平衡槽; B—离心泵; C—高压排液泵; D—管式灭菌器;
E, G—管式换热器; F—最后加热器; H, J—均质机;
K, L—冷却器; M—灌装机; O—酸液槽; P—碱液槽;
Q—洗液循环平衡槽

牛乳经平衡槽 A 泵送到热灭菌法工艺流程环形管式灭菌器 D, 经第一段环形管式换热器 E 热交换之后温度达 65℃, 均质后, 再经第二段环形管式换热器 E 升温至 120℃, 进入最后加热器 F 由蒸汽间接加热到 135~150℃ 进行灭菌, 然后经第二段环形管式换热器 G 流入均质机 J, 乳温降至 65℃, 进行第二段均质, 再沿第一段环形管式换热器 G 降温至 30℃, 进入冷却器 K 及 L 使乳温降至 15℃, 最后降至 5℃, 流向 M 进行灭菌灌装。

全套设备及管路就地清洗, 无需拆卸, 每连续运行 6h 后, 即用酸、碱液进行循环清洗。清洗时, 化学洗液在环形管式换热器 D 处由蒸汽加热, 被加热的洗液流过全部管路, 最后沿图中虚线部分的管路流回到平衡槽 Q 中。这样连续进行数次循环之后, 用清水循环洗净, 再用 140℃ 加压热水消毒灭菌, 保持全部管路呈无菌状态, 再进行下一次进料。

采用这种灭菌法生产的灭菌乳可以达到无菌。营养

价值方面,对蛋白质的生理价值无不良影响,维生素 B_{12} 损失20%左右, B_6 无损失,风味良好。

③ 板式热交换灭菌法 工艺流程如图7所示。

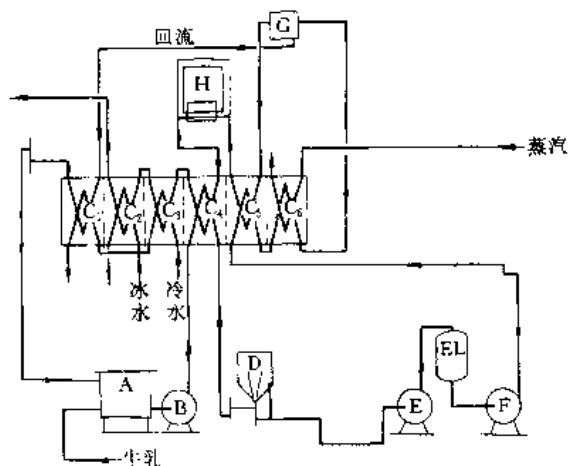


图7 板式热交换灭菌法工艺流程

A—平衡槽; B, E, F—乳泵; C_1 , C_2 —冷水冷却段;
 C_2 —冰水冷却段; C_4 —第一热交换段;
 C_5 —第二热交换段; C_6 —加热段;
D—稳定槽; EL—脱臭机; G—流向转换阀;
H—均质机

牛乳经平衡槽A泵送至第一热交换段 C_1 , 预热到 85°C , 然后进入稳定槽D保持6min, 经脱臭机EL脱臭, 然后泵送入第二热交换段 C_5 , 立即连续流入加热段 C_6 。由蒸汽间接加热到 135°C , 保持2s灭菌, 再经流向转换阀G将牛乳送至第二热交换段 C_5 处, 使牛乳冷却到适于均质的温度, 进入均质机H进行均质, 再经第一热交换段 C_4 及冷水冷却段 C_3 、冰水冷却段 C_2 冷却至 10°C 以下, 连续进行无菌灌装。

这种方式的热交换效率很高, 80~90%的热由热交换获得。

④ 蒸汽直接喷射式灭菌法 蒸汽直接喷射式灭菌法是利用蒸汽直接喷射在真空膨胀罐内, 牛乳与蒸汽在喷射过程中接触而被加热到 150°C , 保持0.75~2.4s, 即可达到灭菌的效果。工艺流程如图8所示。

原乳经泵送到第一管式预热器预热后, 立即连续吸到真空脱臭管进行脱臭, 再经第一段乳泵泵入第二管式预热器, 加热至 $75\sim 80^{\circ}\text{C}$, 经均质机送入蒸汽喷射器, 与高压(960kPa)喷射蒸汽混合, 瞬间加热至 150°C , 经2.4s后喷射至真空膨胀罐, 此时水分突然蒸发并带走牛乳中的不良气味。牛乳流出时温度为 $77\sim 80^{\circ}\text{C}$, 再经灭菌乳泵将灭菌乳送到冷却器中, 冷却到 15°C , 最后由灭菌乳出口流出, 进行无菌灌装。全部过程所用时间为200~500s。

⑤ 牛乳喷射式灭菌法 这种灭菌法的特点是将牛

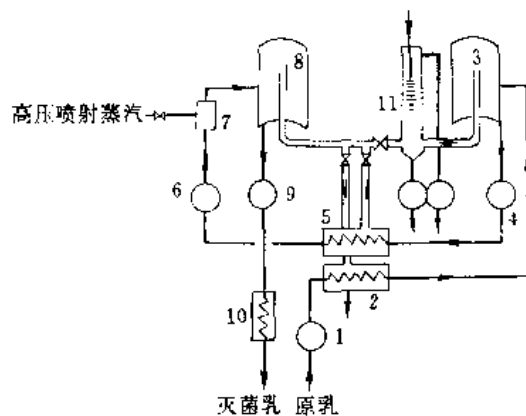


图8 蒸汽直接喷射式灭菌法工艺流程

1—乳泵; 2—第一管式预热器; 3—真空脱臭管;
4—第一段乳泵; 5—第二管式预热器; 6—均质机;
7—蒸汽喷射器; 8—真空膨胀罐; 9—灭菌乳泵;
10—冷却器; 11—抽真空系统

乳在高压下喷射于蒸汽中, 使牛乳温度达到 140°C , 而获得灭菌乳。工艺流程如图9所示。

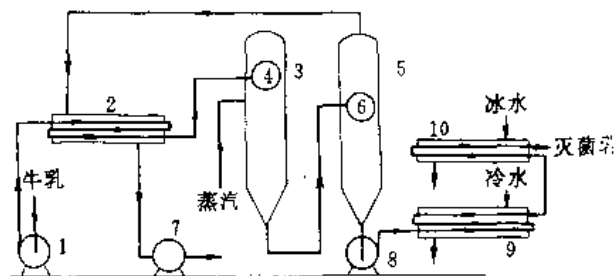


图9 牛乳喷射式灭菌法工艺流程

1—乳泵; 2—管式预热器; 3—接触罐; 4—牛乳喷雾器;
5—膨胀罐; 6—喷嘴; 7—真空泵; 8—灭菌乳泵;
9, 10—管式冷却器

牛乳经乳泵泵入管式预热器, 加热到 75°C 左右, 然后流到接触罐的牛乳喷雾器处喷出, 与蒸汽接触而使乳温急剧上升到 140°C , 然后从接触罐的罐底流出, 进入膨胀罐的喷嘴处喷出, 高温的牛乳突然减压而急剧蒸发, 产生的蒸汽返回预热器, 用以预热牛乳, 冷凝水由真空泵排出。膨胀罐中的牛乳经过急剧蒸发而降温到 75°C 左右, 由灭菌乳泵将灭菌乳排出, 送到管式冷却器中, 先用冷水冷却, 再用冰水冷却到 5°C , 从出口处流出, 进行无菌灌装。

(3) 无菌包装(灌装) 无菌灌装以无菌菱形袋包装和无菌砖形盒包装较为普遍采用。包装材料为聚乙烯/铝箔/聚乙烯/纸板/聚乙烯薄膜5层复合材料组成。包装容器材料的内壁杀菌采用 H_2O_2 喷雾器喷射双氧水, 喷射

量经过严格控制,并有数字显示。然后经过加热干燥带,使双氧水遇热蒸发干燥,连续注入灭菌乳进行无菌密封灌装封口,不受外部污染。全部过程都是程序控制,自动、连续地运行。

4.2.3. 清洗

乳品车间机械设备及管路经过一段时间的运转之后,必须定时清洗。

清洗具有以下 3 方面的作用。

① 物理作用 使残存牛乳中的脂肪、蛋白质、盐类等起乳化作用和反絮凝作用而除去。

② 化学作用 使脂肪起皂化作用和水解作用而生成脂肪酸和甘油,使蛋白质降解。

③ 机械作用 冲掉已经分解或疏松的乳垢及其分解产物。

清洗时,先用冷水或温水冲洗,水温最好为 38~60℃,使用洗剂清洗时温度最好保持在 60~72℃,然后用 93~94℃ 热水冲洗。

洗剂的乳化能力和它的表面张力有关,同时也和它的渗透力有关,前面列举的 3 种作用均互相促进。

(1) 清洗化工

① 热能 在允许范围内尽量采用高温清洗。热本身也发挥洗净效果,但多数情况下热主要是与其他清洗要素并用时起协助作用。

热洗净有如下效果。

a. 促进其他清洗要素的反应 主要是有促进洗剂成分对污垢发生化学作用的效果。一般的化学反应,温度每升高 10℃,其反应速度加倍。例如苛性钠对牛乳皮膜污垢的洗净,在 32~85℃ 范围内,每升高 10℃,其洗净效果提高 1.6 倍。

b. 污物的物理变化 在常温时呈粘性状态的污垢以及呈固体状态的机油、动植物性脂肪等,在加温下可以熔融,减弱其与被清洗物体表面的结合而易于脱离。

c. 污物成分的变化 升温可增大污物成分中可溶性物质易于洗净的效果。

d. 被清洗物体的物理变化 垫圈、堵塞环、滤布等遇热起膨润现象,可减弱其与污垢的结合而易于脱离。

e. 洗液的粘度变化 洗液温度升高则粘度降低,可减弱对搅拌流动的阻力而提高洗液的洗净力。

f. 其他 高温还有一定的杀菌效果。

在热清洗过程中应注意如下事项:

a. 温度过高,洗液蒸发剧烈,应注意避免;

b. 温度过高,易使蛋白质发生热变性而凝固;

c. 脂肪系统的污垢遇高温强碱会发生皂化现象;

d. 洗剂成分受化学变化影响,例如非离子活性剂的不溶化或分解会使洗净力降低;

e. 注意高温时被清洗物体的热应变;

f. 高温会促进对金属的腐蚀作用和使金属变色。

② 动能

a. 基础洗净操作 包括洗液搅拌清洗、洗液喷射清洗、洗液摩擦清洗、超声波清洗以及其他情况(如电解清洗、浸渍清洗等)。

b. 洗液流动方式 层流时不发挥洗净效果,湍流才能表现出洗净效果。液流由层流变为湍流时的流速称为临界速度。临界速度依管径、洗液粘度、温度、压力、管径的内壁光洁度等而异,其中雷诺数(Re)是一个重要指数。在临界速度下的雷诺数称为临界雷诺数。一般层流 $Re < 2000$,湍流 $Re > 4000$ 。 $Re > 25000$ 时清洗效率急剧上升,一般清洗管路时取 $Re > 30000$ 可获得良好的清洗效率。

③ 洗液喷射 分为低压喷射(5000kPa 以下)和高压喷射(5000~15000kPa)。一般对贮罐、贮槽等的 CIP(就地清洗)以及地面、墙壁、大型设备的外壁清洗时采用低压喷射。高压喷射时所产生的冲击力可使污垢崩坏脱离,故与冲压压力、喷射角度、流量、喷射液的状态有关。

(2) 就地清洗(clean in place, CIP) 一般乳品车间中总作业时间的 20% 以上都被繁杂的清洗所占用,其中机器设备和管路的拆卸和重新组装占用了清洗时间的 40%,故近年来乳品厂都采用无拆卸就地清洗。CIP 可以自动控制,用化学药液和水循环清洗。

CIP 的特点是:

① 清洗成本低。水、洗剂、杀菌剂及蒸汽的耗量少。

② 设备利用率高。缩短了清洗时间,可以加快设备运转周期。

③ 劳动效率高。无须拆卸设备及管路,可自动控制。

④ 安全、准确。可按预先编排好的程序进行。

CIP 系统的种类见表 17,操作程序和条件见表 18。

表 17 CIP 系统的种类

种类名称	特 点
CIP	机器设备及管路无须拆卸,可自动进行预冲洗、洗剂清洗、清水冲洗及杀菌药液清洗
COP	CIP 清洗困难的机器设备中个别零部件用手工清洗
CCS (中心控制)	由远距离中心控制室程序控制全车间设备及管路的无拆卸就地循环清洗,由清洗泵站来集中运行
SCS (非中心控制)	为最合理化的清洗方式,自动化操作

表 18 CIP 操作程序及条件

操作程序	目的	使用的洗剂	时间, min	温度, °C
预清洗	除去较大固形物	水	3~5	35~50
碱液清洗	除去附着的乳垢	1.5% NaOH ^①	3~15	85
中间冲洗	除去碱液洗剂	水	3	常温或热水
酸清洗	除去无乳物结垢	1.5% HNO ₃ ^②	15~30	65
最后冲洗	除去附着残留的洗剂	水	3	常温或冷水

① 每 100L 水中加 3.75L 30% NaOH。

② 每 100L 水中加 1.75L 62% HNO₃。

4.2.4. 发酵成熟

在乳品工业中有些产品如发酵乳、发酵稀奶油、发酵奶油、干酪及酸乳饮料、乳清饮料、酒精性发酵乳饮料等要经过发酵成熟的工艺过程。发酵是由微生物作用于有机化合物的一种产能分解代谢过程,这一过程包括以有机化合物为电子受体和电子给体的一系列氧化还原反应发生的物质转化,另外通过微生物的活力产生特定的代谢产物。在各种发酵乳制品的生产中,主要以纯培养的乳酸菌发酵剂作用于乳的成分而产生分解代谢,通过氧化还原反应和其他一系列复杂的化学反应生成酸、醛、酮、醇等化学成分,使不同的乳制品形成其特有的组织状态和芳香风味。

目前广泛使用的纯培养乳酸菌发酵剂作用为:

- ① 其代谢活性增加了产品的可消化性;
- ② 产生的抗菌性因子、抗肿瘤和抗白血病的活性有益于人体的健康;
- ③ 产生的乳酸和其他酸(如醋酸等)以及醛(如乙醛等)、酮(如羟基丁酮等)、醇(如乙醇等)使产品具有稳定的、特殊的芳香风味和组织状态;
- ④ 科学地组合各种有益乳酸菌制成纯培养乳酸菌混合型发酵剂,可生产多种不同的产品。

纯培养发酵剂中使用的一些菌种见表 19。

(1) 乳酸发酵的反应

① 乳糖的变化 基本反应按下式进行:

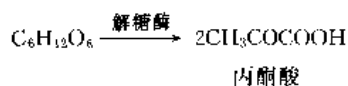
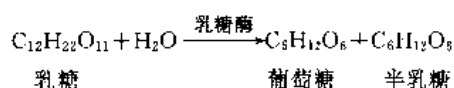
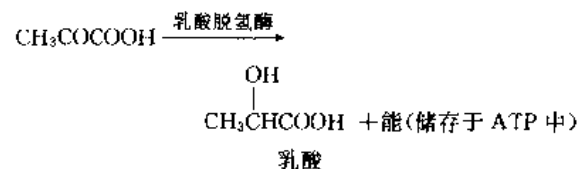


表 19 纯培养发酵剂常用的一些菌种

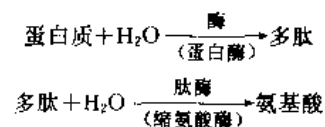
菌种	效果	产品
谢氏丙酸杆菌	风味、孔眼形成	埃曼塔干酪
保加利亚乳杆菌 乳酸乳杆菌 瑞士乳杆菌	酸、风味形成	酸牛乳,开菲尔埃曼塔干酪
嗜酸乳杆菌	酸形成	嗜酸菌乳,嗜酸菌酪乳
嗜热链球菌	酸形成	酸牛乳,切达干酪,埃曼塔干酪
乳链球菌丁二酮亚种	酸形成,风味形成	奶油,酸性稀奶油,酸性酪乳
乳链球菌 乳脂链球菌	酸形成	干酪,酸性稀奶油,酸性酪乳
嗜柠檬酸明串珠菌 葡聚糖明串珠菌	风味形成	奶油,酸性稀奶油,酸性酪乳
坚韧链球菌 粪链球菌	酸形成,风味形成	切达干酪,意大利软干酪



乳酸按下列两条路径形成。

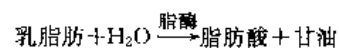
- a. 非氧化的路径 同型发酵的乳酸菌按此路径。生成物 85~98% 是乳酸,只有极少量的副产物。
- b. 氧化的路径 异型发酵的乳酸菌按此路径。生成物中乳酸与副产物等量,副产物中有 CO₂、乙醇、乙酸等,还有少量甘油。但受培养基、pH 值、温度、大气等的影响,而且在主要路径中又有若干分枝路径,这可从其副产物来判断。

② 蛋白质分解 一般按下列反应进行:

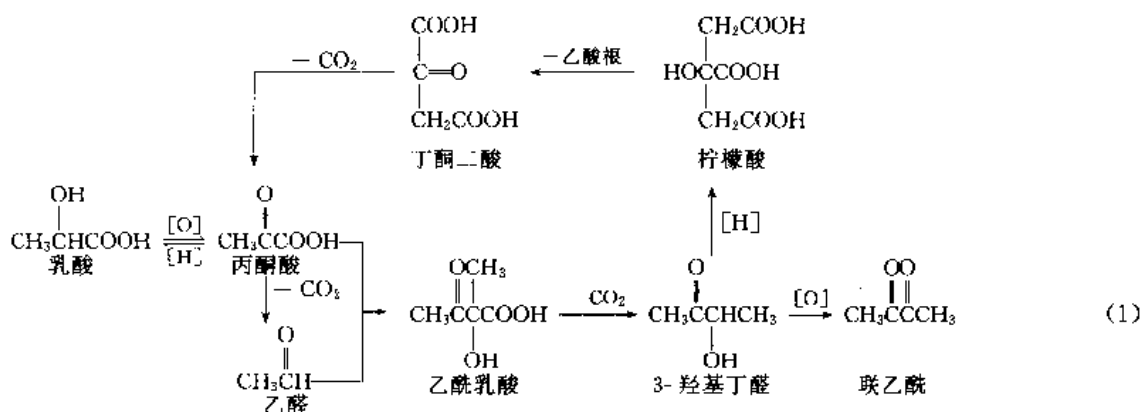


乳酸菌中蛋白分解活性最高者为长杆状乳酸菌,其次为干酪乳杆菌、乳链球菌和乳脂链球菌等。蛋白分解能力与乳酸生成能力之间有某种相关。保加利亚乳杆菌与嗜热链球菌的蛋白分解能力非常不同,前者有较高的蛋白质分解能力,作用于酪蛋白可直接生成游离氨基酸;后者无任何蛋白质分解能力。利用两者的共生作用,巧妙地配合,前者生成的游离氨基酸可促进后者的发育成长。

③ 脂肪的分解 一般按下列反应进行:



有时脂肪酸与甘油进一步分解生成其他化合物。干



酪乳杆菌有菌体内脂酶,呈活泼的脂肪分解活性,故对硬脂干酪产生芳香风味有影响。葡聚糖明串珠菌呈最强的脂肪分解能力,嗜酸乳杆菌的脂肪分解能力最弱。

④ 乳酸发酵中风味及芳香物质的生成 乙醛、联乙酰、3-羟基丁酮、丙酮及丁酮等羰基化合物是乳酸发酵中基本的风味成分,其中尤以联乙酰为主体芳香物质。反应见式(1)。

由反应式(1)可以看出,乳酸和柠檬酸是产生联乙酰等芳香物质的起始酸,重要的中间生成物是丙酮酸。在发酵过程中氧化还原电势的控制和掌握是非常重要的。由柠檬酸及乳酸经中间产物丙酮酸生成乙醛,乙醛经3-羟基丁酮,氧化生成联乙酰,还原则生成2,3-丁二醇。

2,3-丁二醇不是芳香风味物质,故为了尽可能转变为联乙酰,必须控制氧化还原电势。乙醛主要由保加利亚乳杆菌产生,与嗜热链球菌共存的混合菌种发酵剂的乙醛生成率大大高于单独使用一种保加利亚乳杆菌的发酵剂。如生产发酵酪乳(cultured buttermilk)或发酵稀奶油(sour cream),则在发酵剂中加明串珠菌属的菌种。

(2) 工艺流程 以发酵酸乳为例,可分为搅拌型和凝固型。搅拌型工艺流程见图10,凝固型工艺流程见图11。

奶油(butter)和干酪(cheese)的生产过程中要经过发酵成熟,而且奶油还要经过生物化学成熟和物理成熟两段过程。经过杀菌、脱臭、冷却到18~20℃的稀奶

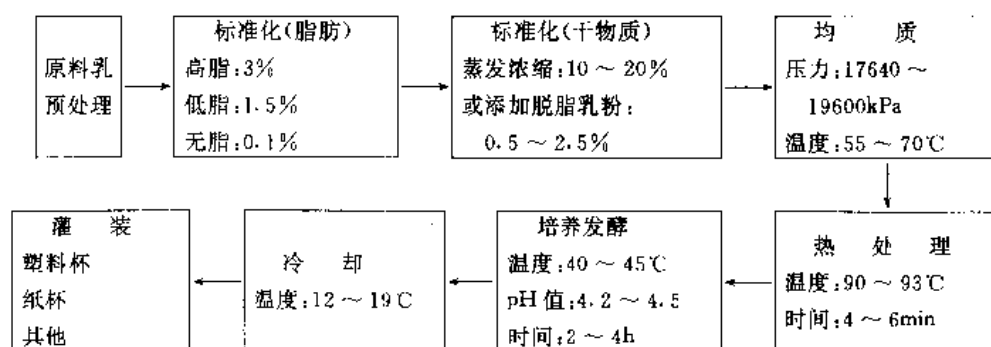


图10 搅拌型发酵酸乳工艺流程

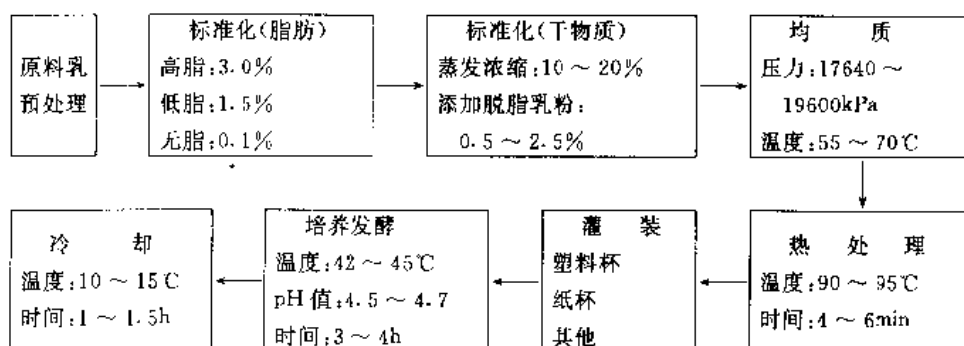


图11 凝固型发酵酸乳工艺流程

油(cream)直接泵入发酵成熟槽内,添加5%的工作发酵剂,在搅拌中进行发酵,使联乙酰充分生成。根据稀奶油含脂率控制达到最后的酸度。一般约12h左右。过度的发酵会使奶油品质变劣。达到要求的酸度后,迅速冷却到5℃以下,使发酵完全停止。一般稀奶油含脂率控制在30~35%,酸度则为28.5°T到26°T,如不加盐则酸度控制在35°T到33°T^①。冷却到5℃的稀奶油还要进行一段物理成熟,时间约为6~7h。要根据乳脂肪的不同碘值来确定成熟制度,见表20。

表20 不同碘值的稀奶油成熟制度

碘 值	温度程序,℃ ^①	发酵剂添加量,%	搅拌温度,℃
<28	8→21→20	1	12
28~29	8→21→16	2~3	14
30~31	8→20→13	5	13
32~34	6→19→12	5	12
35~37	6→17→11	6	11
38~39	6→15→10	7	10
>40	20→8→11	5	11

① 第1个数字表示稀奶油杀菌后的冷却温度,第2个数字表示发酵温度,第3个数字表示发酵大约5h后应使稀奶油降低的温度。

干酪的生产工艺流程见图12。压榨并加盐后的干酪,必须在一定的温湿度下存放一段时间,以使其进一步发酵成熟,才能得到独特风味,组织状态也变得均匀细腻,蛋白质则在成熟过程中降解,更加易于消化。成熟条件是保持温度5~15℃,相对湿度85~90%,硬质干酪经过4~8个月才能达到充分成熟,软质干酪则1~2个月即可。

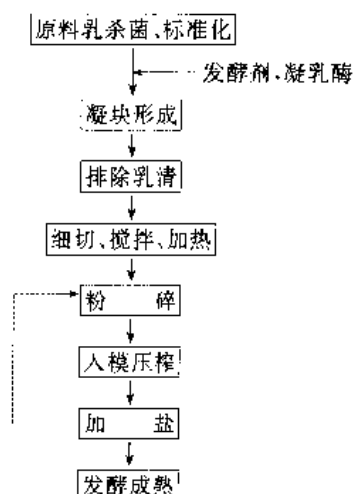


图12 干酪的生产工艺流程

干酪在成熟过程中水分逐渐蒸发,同时化学成分也发生变化。发酵剂中的乳酸菌由于乳糖被消耗完毕而逐

渐死亡,但乳酸菌中的酶仍然起作用,这种酶与加工过程中添加的凝乳酶共同引起蛋白质的分解,脂肪也分解产生一部分挥发性脂肪酸。蛋白质和脂肪的分解使干酪具有特殊的风味,分解产物有氨基酸特别是谷氨酸,还有挥发酸及其盐类或酯类,如乙酸、丙酸、丁酸、己酸、辛酸、癸酸等,其中乙酸、丙酸由乳糖及柠檬酸发酵产生,其他酸则由脂肪水解产生。此外,发酵剂在发酵过程中产生联乙酰,联乙酰在干酪中的含量约为0.02~0.34%,形成干酪的芳香风味。

4.2.5. 脱 盐

近年来世界上副产乳清已达110Mt,如何加以回收利用,成为一个引人注目的问题。目前乳清开发产品有乳清混合物、乳清干酪、乳清粉、脱乳糖乳清粉、脱盐乳清粉、乳清蛋白粉(WPC)、乳清蛋白质混合物和乳白蛋白等,其加工工艺中一项主要的化工单元操作是乳清脱盐。

脱盐技术包括:

- ① 电渗析;
- ② 离子交换;
- ③ 电渗析+离子交换;
- ④ 超滤。

电渗析是通过膜从非离子的液体中经过荷电而除去带上电荷离子的一种膜分离方法。使用的离子交换膜是离子交换树脂膜(阳离子膜和阴离子膜)。每对离子交换膜中间具有树脂塑胶间隔板,由许多对重叠堆构起来,在两端装设整流电极,如图13所示。一般是200~300对分为3~5组,总面积200~350m²。

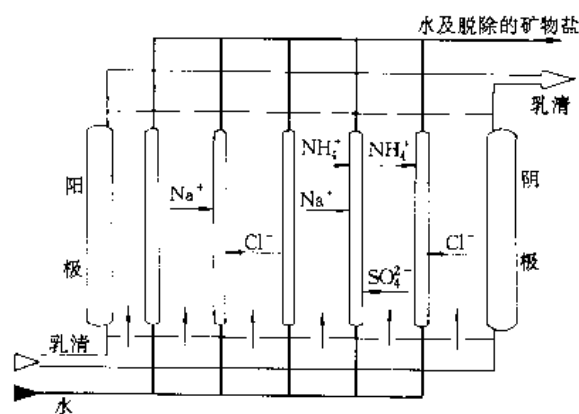


图13 电渗析脱盐示意图

利用电渗析生产脱盐乳清粉的工艺流程见图14。

用于婴儿配方乳粉的脱盐乳清粉的脱盐率应达到

① °T为吉尔涅尔度,即中和100ml牛乳所需0.1mol/L NaOH的毫升数,1°T=1ml 0.1mol/L NaOH/100ml牛乳。

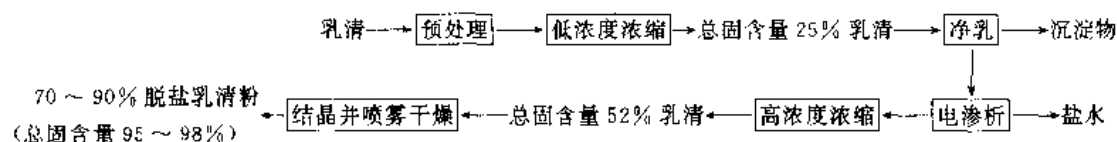


图 14 利用电渗析法生产脱盐乳清粉的工艺流程

90%，用于其他用途的脱盐率达 65% 即可。只用电渗析法生产脱盐率为 90% 的乳清粉耗能较高，故又采用电渗析与离子交换结合法，经济效益佳。

离子交换是采用阴离子交换树脂和阳离子交换树脂柱对乳清进行脱盐。较广泛使用的阴离子和阳离子交换树脂见表 21，离子交换脱盐示意图见图 15。

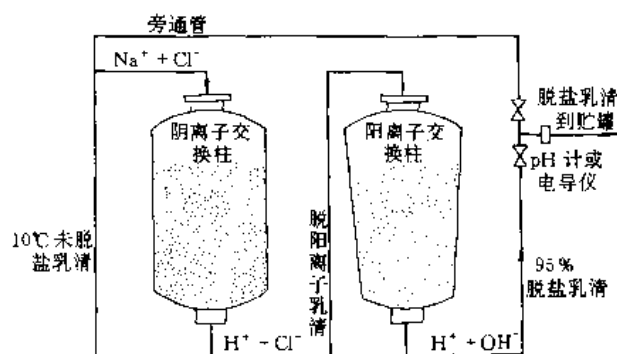
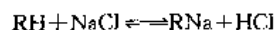


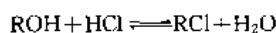
图 15 离子交换脱盐示意图

离子交换的反应简要表示如下。

阳离子交换：



阴离子交换：



式中 R 表示不溶性树脂交换侧。

乳清中的阴离子包括柠檬酸根、磷酸根、乳酸根和氯离子，硫酸法干酪素乳清中还含有硫酸根离子。

乳清在脱盐之前要经离心分离机处理，除去沉淀杂

质和脂肪，然后杀菌和冷却。冷却非常重要，它可使乳清蛋白的损失保持在最小限度。

离子交换树脂用水冲洗，并用稀盐酸和氢氧化钠或氨分别进行再生，可循环使用。

再生方法采用柱内动态再生法。首先将运转一定时间后已经失效的树脂进行柱内正、反洗以除去残存的污物，然后将配制好的再生溶液泵入，进行再生。其操作顺序为：正洗→反洗→再生→正洗。

乳清是一种含盐分较高的液体，再生溶液的耗用量很高，而且排放的废水中含盐量也很高，同时还耗用大量的水以洗掉弱碱性树脂上过剩的氢氧化钠。蛋白质的损失也大，有时达 30%，一般也要损失 10%。最近瑞典开发出一种适合于乳清脱盐的 SMR 法，此法采用 NH_4HCO_3 。阳离子定型为 NH_4^+ ，阴离子定型为 HCO_3^- ，通过乳清交换之后生成的 NH_4HCO_3 可在以后的蒸发浓缩中完全分解挥发，不存留于乳清中，同时从蒸发器出来的 NH_3 和 CO_2 可以重新结合再生。SMR 法的优点为：①再生回收循环使用 NH_4HCO_3 ，可降低成本，回收率可达 70%；②乳清蛋白损失小；③脱盐率高，可达 90% 以上；④废液排放因含盐低，可降低处理费用。

电渗析与离子交换结合法对乳清进行脱盐，是先经电渗析法脱盐，达到 50~60% 的脱盐率，然后进行离子交换，最后使脱盐率达到 90~95%。优点是节省电耗，因为电渗析法脱盐率一般保持在 60% 最经济，如使之达到 90%，则电耗要升高 1 倍，设备能力下降 50%；另一方面，离子交换之前先经电渗析脱除部分盐分，再进行离子交换则可减轻离子交换的负担，节省酸、碱液及水的消耗。故目前多采取结合法，虽然设备投资稍多，但投产运行之后可大大降低生产成本。

表 21 用于乳清脱盐的阴离子和阳离子交换树脂

项 目	阴离子交换树脂		阳离子交换树脂
型号	717		732
类型	聚苯乙烯型强碱 $[-CH_2N^+(CH_3)_3 \cdot OH^-]$	聚苯乙烯型弱碱 $[>NH \cdot HCO_3^-]$	聚苯乙烯型强酸 ($-SO_3^- H^+$)
颗粒直径, mm	0.3~1.2		0.3~1.2
工作交换容量, mg/ml	300~350		1000~1400
相当国外树脂型号	Amberlite IRA-400 Dixon SA-10A	Amberlite IR-45	Amberlite IRA-120 Dixon SK-1

4.2.6 蒸发浓缩

蒸发浓缩是乳品工业中一项重要的化工单元,生产淡炼乳、甜炼乳、乳粉、酪乳粉等都要经过蒸发浓缩以除去大部分水分,生产乳清粉更需要蒸发浓缩。目前普遍采用降膜式多效蒸发器。

作业时,一般是先将进料(全脂乳、脱脂乳或乳清等)预热至 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$,然后杀菌,再进行蒸发浓缩。全部操作为连续化、自动化运行。如图 16 所示。

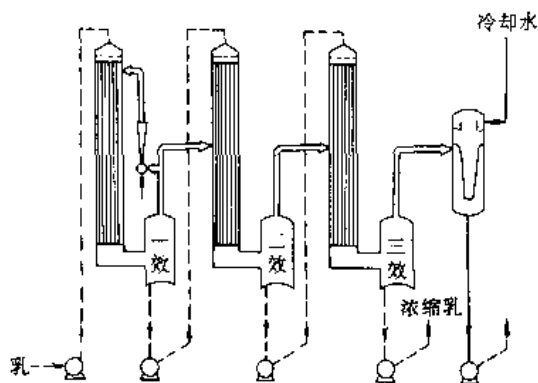


图 16 三效降膜式蒸发器示意图

多效降膜式蒸发器一般为从双效到七效。第一效沸点约为 70°C ,最后一效约为 45°C 。最后一效的蒸汽由冷水冷凝,形成凝缩水排出;浓缩成品由排料泵排出,送至喷雾干燥或进行结晶。

除效数增多可以节省蒸汽耗量外,采用的二次蒸汽压缩方式也有很大关系。目前多采用蒸汽再压缩(TVR)方式和机械再压缩(MVR)方式两种。机械再压缩方式中又可分为:①带有机械再压缩的多效蒸发器,用高 Δt 的涡轮压缩机(turbo compressors);②带有机械再压缩的单效蒸发器,用低 Δt 的涡轮风机(turbo fans)。

(1)多效带 TVR 的蒸发器 一般来说,真空蒸发随着效数的增多,其热效率比变成 $2:1, 3:1, 4:1, \dots$,但并不是无限地增加效数就会按比例提高其热效率比,而且总温度差 Δt 是有限的,所以目前很少有超过七效的。

目前带 TVR 的蒸发器使用蒸汽喷射泵。这是一种很简单又不贵的设备,一直广泛应用到现在,其机理已基本清楚,因而很难进一步提高其性能。近年来有人提出,增大传热面而达到以较小的 Δt 用低压力的动力蒸汽驱动压缩机;或者在相同压缩比的情况下,可以在双效或多效间进行热压缩,因此蒸汽与二次蒸汽的混合物不只是被利用一次,而是多次利用。

带有 TVR 的七效降膜式蒸发器的典型设计是,热压缩安装在前 3 效上,在四效以后则利用其排出的废汽,每 1kg 生蒸汽在一至三效每效可各蒸发 3kg 水分,在四

至七效共蒸发 4kg 水分,总计可蒸发 13kg 水分,如果除去用于预热、杀菌的量和热损失等,则蒸汽效率约为 $11.5:1$ 。设乳清处理量为 40t/h ,浓度从 6% 总固含量浓缩到 55% 总固含量,采用七效降膜式蒸发器,则蒸发量可超过 36000kg/h ,蒸汽耗量 3100kg/h ,蒸汽效率 $11.5:1$,冷却水耗量 216t/h ,得浓缩乳清成品 4000kg/h 。这是一个先进的带有蒸汽喷射再压缩(TVR)的典型七效降膜式蒸发器设备,如图 17 所示。

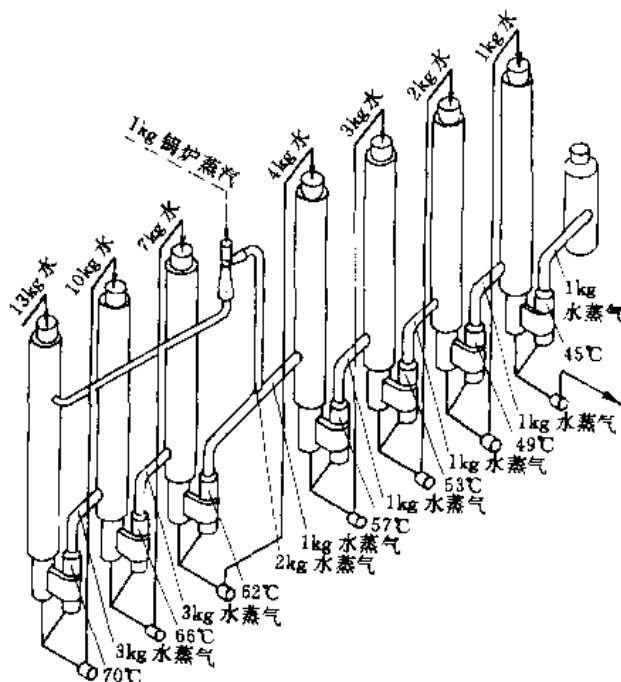


图 17 带有 TVR 的七效降膜式蒸发器示意图

(2)多效带 MVR 用高 Δt 涡轮压缩机的蒸发器 采用离心压缩机或轴向式压缩机,多数设计为每 0.746kW (1hp)可以蒸发 $22.7\sim 32.2\text{kg}$ 水分。压缩机由电力驱动,有时也常常采用柴油机等内燃机。排出的废气和排出到冷却水中的废热都可以回收利用,所以热利用率可以提高。使用蒸汽透平驱动的 MVR 系统只有在电费非常贵而且是处理大量液体的蒸发时才采用。

上述各种类型驱动的高 Δt 涡轮压缩机的 Δt 可以达到 16°C 。蒸发量 30t/h 的三效蒸发器,蒸汽耗量仅为 360kg/h 。

(3)单效 MVR 蒸发器用低 Δt 涡轮风机 前述多效带 MVR 蒸发器的设备费用较高,而且较为复杂,只是在处理大量的溶液时才表现出经济上的优越性。对于处理量小的蒸发器,可以采用单效 MVR 低 Δt 涡轮风机进行再压缩,适合于蒸发量 $1500\sim 27000\text{kg/h}$,温度差 Δt 可低到 $3\sim 6^{\circ}\text{C}$ 范围内运转。另外,涡轮风机造价大大低于 MVR 涡轮压缩机。

乳品工业中小型到中型的单效 MVR 低 Δt 涡轮风

机热效率良好,几乎相当于一个三效 MVR 涡轮压缩机的蒸发器,每 0.745kW 可以蒸发 45~68kg 的水分。一套乳清处理量为 11t/h 的装置,从 6% 总固含量浓缩到 40% 总固含量,可得浓乳清 1700kg/h,蒸发量可达 9600kg/h,蒸汽耗量 160kg/h,电力 135kW (其中涡轮风机 110kW,泵 25kW),冷却水耗用 11.35t/h。这种类型的蒸发器特点是设备费投资少,单效可抵三效,只有一个加热器,一个分离器,节省不锈钢材,而且蒸汽热效率高。

生产甜炼乳(加糖炼乳)与淡炼乳要经过蒸发浓缩工序,其工艺流程分别见图 18 和图 19。

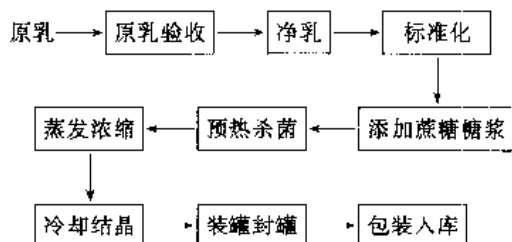


图 18 甜炼乳生产工艺流程

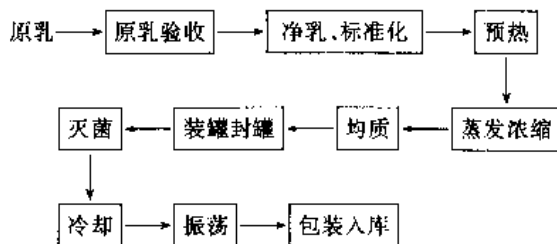


图 19 淡炼乳生产工艺流程

4.2.7. 膜技术

近年来膜技术在乳品工业中的应用取得了极大成功,大致有以下 5 个方面。

(1) 提高产率 干酪生产中的应用超滤是一个典型例子,特别是软干酪,如卡门培尔干酪、费塔干酪等,利用超滤法较传统工艺方法可提高产率 5.5%^[19]。

(2) 代替传统的单元操作 有下列 3 个方面。

① 浓缩。无加热浓缩,实现节能。采用反渗透浓缩原乳,可以使运量减少一半,运费的能耗也可节省一半,这大大减少了原料乳运至乳品工厂的运输负担。乳清用反渗透,总固含量从 6% 浓缩到 28%,折合蒸汽耗量,每除去 1kg 水分耗蒸汽 0.014kg,如用传统的蒸发浓缩则耗蒸汽 0.1kg,故反渗透可节能 60~90%。

② 分级浓缩。对热敏性高的物料及易产生褐变的物料采用超滤非常适合,如提取乳清蛋白。

③ 分级精制。对于一些酶的提纯可以采用超滤及反

渗透,如半乳糖苷酶。

(3) 发挥超滤及反渗透的特长应用于新领域

① 反渗透处理乳清。容积可以降低到 1/2~1/3,减少运输费用,处理废水后 BOD 可降至 0.010~0.015%。

② 膜反应。可以代替固相酶的柱子以膜技术的方法进行酶反应,例如利用超滤法制造乳糖分解酶的膜,牛乳通过时,可得不含乳糖的乳糖水解乳,供应给具有乳糖不耐症的消费者饮用。

(4) 废水处理 超滤与反渗透并用,可达到理想的目的,只用超滤法可回收乳清中微量的蛋白质。

(5) 新原料的开发应用,回收物的新应用 如乳清蛋白,超滤法所得透过液经处理,可开发饲料、乳糖基酰基尿素、牛盐砖(供牛舔食)、乳酸铵、饲料酵母、半乳糖葡萄糖浆等。

乳品工业中利用膜分离工艺的分类图谱归纳于表 22^[20]。

表 22 乳品工业中膜分离工艺的分类图谱

颗粒直径 μm	0.0001	0.001	0.01	0.1	1.0	10	100
分子量	100	1000	10000	100000	500000		
粒子特性	离子	分子	大分子		细胞+小颗粒		
乳成分 (结构成分)	离子	乳清蛋白			脂肪球	酵母、霉菌	
	盐 类		酪蛋白胶束			细 菌	
	乳糖/衍生物,维生素			乳清蛋白聚集体, 干酪微生物			
膜分离划分	RO	UF				传统 过滤	
	NF		MF				

注:RO—反渗透;UF—超滤;NF—纳米过滤;MF—微米过滤。

一般分离分子量 500 以上者可用超滤,500 以下者要用反渗透。操作压力,超滤为 0.1~1MPa,反渗透为 2~6MPa。

乳品工业中利用膜分离工艺生产及制备的产品归纳于图 20。从脱脂乳及乳清出发,可生产及制备一系列乳制品新产品。

4.2.8. 喷雾干燥

喷雾干燥是乳品工业中一项重要的化工单元操作。70 年代以来,喷雾法乳粉的生产有很大进展,主要表现在以下几个方面:

① 喷雾干燥设备的能力增强,向大型化发展,水分蒸发能力从 1000kg/h 增大到 6000kg/h。

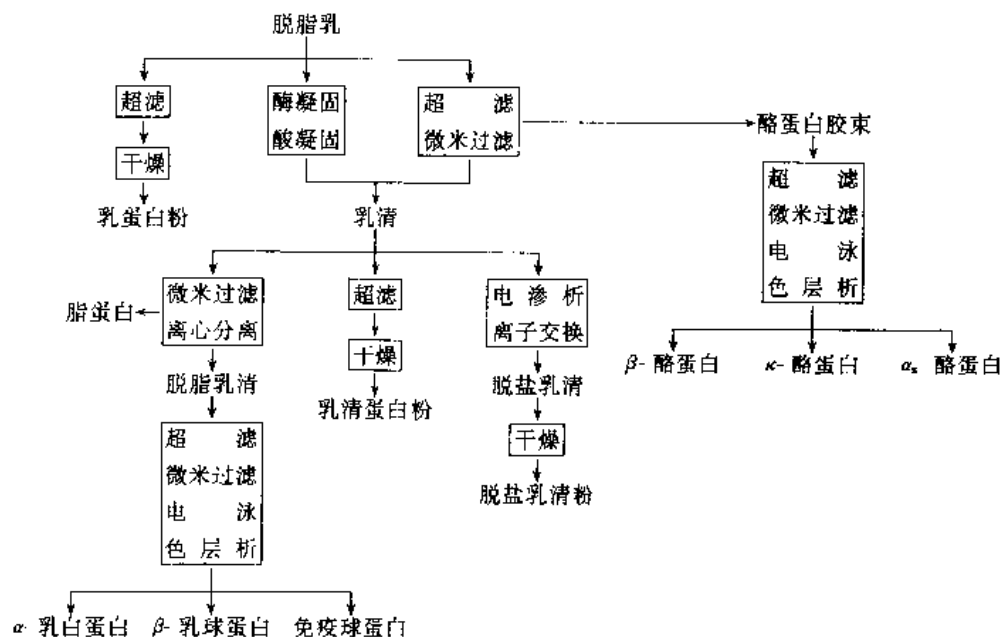


图 20 利用膜分离工艺生产及制备乳制品

② 利用喷雾干燥的产品数量大大增加，膜技术的应用和酶法水解乳糖等技术的发展促使喷雾干燥技术与之相配合，从而开发出许多新产品。

③ 喷雾干燥产品的质量大大提高。

④ 节能有很大进展。

⑤ 喷雾干燥设备的自动控制有很大进步。

⑥ 喷雾干燥法在生产速溶乳粉方面起极大的作用。

速溶脱脂乳粉生产的开始阶段是先制成基粉，再经再湿润吸潮、再干燥的工艺操作。在 70 年代大都采用这种生产方式，以后发明出直通式流化床或冷却床连续化生产，大大提高了生产效率。

(1) 两级干燥 采用两级干燥技术不仅提高了乳粉的密度，而且提高了热效率。这种两级干燥法在普遍强调节能的形势下，在乳品工业中迅速发展起来。如果用普通的喷雾干燥（一段干燥，生产流程见图 21）则产品耗能约为 6678kJ/kg，而两段干燥则第一段为 5234kJ/kg，第二段为 418.7kJ/kg，共为 5652.7kJ/kg，可节能 1025.3 kJ/kg。

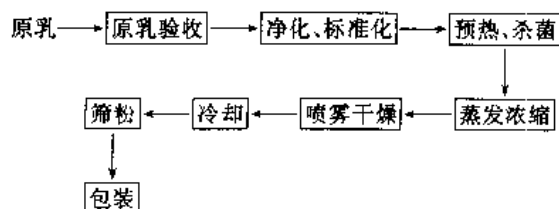


图 21 普通的乳粉喷雾干燥（一段干燥）生产流程

70 年代以来另一个重要发展是速溶全脂乳粉的生产，广泛采用用卵磷脂喷涂处理两段干燥的乳粉。

至 80 年代，对于高脂肪含量的粉体（70~80% 脂肪）及乳清（高乳糖）或母液（高盐分）的喷雾干燥，用常规的喷雾干燥设备无法满足，因而出现了整体流化床喷雾干燥（简称 CSD）设备。以乳清为基础的高脂肪含量的粉体具有很大的热塑性，容易粘结在热的喷雾塔金属壁上，形成“粘壁”现象。普通乳粉水分含量在 7% 时，于 100℃ 温度下也不粘壁，而以乳清为基础的粉体水分含量约 3%，温度在 70℃ 时就呈现严重的粘壁现象，即使利用一般的两段干燥也不易解决，而且不能达到节能效果。采用整体流化床喷雾干燥，使液体物料首先喷成高水分含量的粉体，落到喷雾塔底部的整体流化床上，从而避免与热的塔壁接触。这种流化床不同于普通的两级干燥或直通式的活塞流，因为普通的振动流化床所呈现的活塞流对于高水分、高粘结性的物料是不适合的（流化不起来），因而开发出一种不需要振动的固定式流化床，采用筛孔板（见图 22）作为喷雾干燥塔底部的一部分。这种整体流化床喷雾干燥设备具有较高的流化速度和高的床深。整体流化床喷雾干燥器如图 23 所示。

整体流化床喷雾干燥器可以是离心喷雾，也可以是压力喷雾，但都有一个固定式流化床位于喷雾塔锥体部分的中部，对于旋转的空气流没有任何阻碍，塔内旋转的空气流围绕中心排气管形成一个环带。固定式流化床由

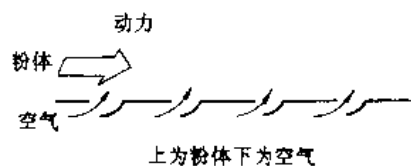


图 22 筛孔板示意图

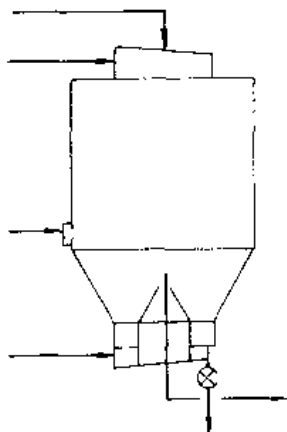


图 23 整体流化床喷雾干燥器示意图

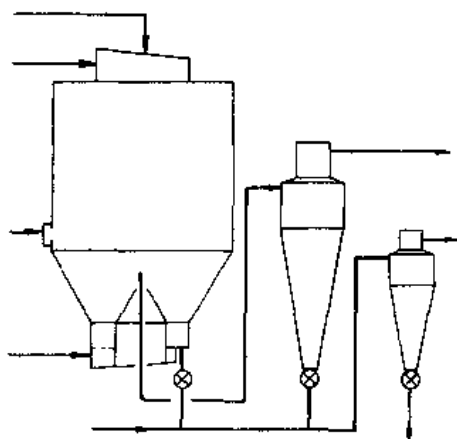
一圈清扫塔壁的沟槽枝条支撑，空气沿切线方向吹入，沿热风从分布器出来的同一方向旋转，因而粉体在筛孔板上也与热风沿相同方向旋转沸腾（流态化），因而可以保持较低的排风温度。粉体从第一段干燥落入到固定流化床时可以保持较多的水分。这种型式的喷雾干燥工艺特点是：

① 产品质量——粉体结构和外观状态、表观密度等与普通两段干燥或直通式相同，即使是生产热塑性粉体的产品也令人满意。

② 操作条件——粉体从喷雾干燥第一段进入到流化床时，水分含量高于两段干燥，这既有利于产品质量，也具有较好的节能效果。

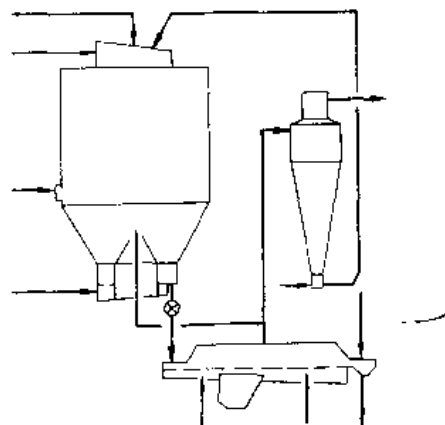
③ 粉体类型——可以获得理想的粉体状态，特别是对于热塑性粉体和高糖、高脂肪含量的粉体非常适合。

带气流输粉的整体流化床喷雾干燥器如图 24 所示。

图 24 带气流输粉的整体流化床
喷雾干燥器示意图

如果再接一个塔外的振动流化床，则这种整体流化床喷雾干燥器既可生产高密度的产品（使微粉返回振动

流化床），也可生产附聚的速溶产品（使微粉返回喷雾段）。带有塔外振动流化床的整体流化床喷雾干燥器如图 25 所示。

图 25 带有塔外振动流化床的整体流化床
喷雾干燥器示意图

(2) 多级干燥 这种喷雾干燥器技术上又进了一步，喷雾塔上部的圆柱体部分很短，下部的锥体部分很长，基本上呈锥形（简称 MSD）。喷雾时，干燥的热风由中心顶部向下方吹入，用压力喷雾，固定流化床形成塔底，排风由塔顶部排出，粉体由第一段干燥落入到固定流化床时水分含量较高（15%），在固定流化床上沸腾干燥，使水分降至 5%，然后进入振动流化床继续干燥，使水分进一步降低（3% 以下）。其特点是：

① 产品质量——粉体结构、外观状态与常规干燥显著不同，粉体呈疏松多孔状，形成大的附聚颗粒，自由流动性良好。

② 操作条件——进风温度高（220~320℃），对于热塑性、高脂肪、高糖含量的物料，流化床起冷却作用。

③ 粉体类型——可以喷任何类型的物料，但由于这种多级喷雾干燥器的主要过程是附聚，故不能生产高密度的粉体。

多级喷雾干燥器如图 26 所示。

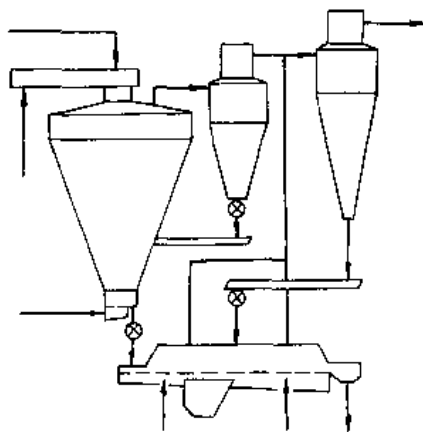


图 26 多级喷雾干燥器

今后,随着喷雾干燥技术的进步,高粘性、高吸湿性的粉体产品如水解乳糖糖浆、乳清粉、乳糖母液粉、含水果及乳清的各种乳粉、干酪粉等都可以由改进了的喷雾干燥器,例如带有履带式沸腾干燥流化床的三级喷雾干燥器来生产,而且取得满意的效果。对于发酵乳制品,如酸乳粉和嗜酸菌乳粉以及某些种类的婴儿乳粉和双歧杆菌乳粉等对热敏感而且含有乳酸成分的热塑性粉体,也都可以由改进了的喷雾干燥器顺利地生产。

乳酸含量达16%时,产品粘结点从98℃到57℃间呈直线关系,乳酸含量升高会造成粘结。粘结温度取决于成品物料的成分(主要是乳酸、无定形乳糖和水分),所以控制乳酸含量不能过高,无定形乳糖尽量转变为 α -结晶乳糖,成品水分含量尽可能不要过低,这几条因素是决定性的,为了获得好的运行经济效果,控制好这3条决定性因素,就可以使粘结温度提高,也就可以提高进料的浓度和在允许范围内提高进风温度,但必须严格控制进风的绝对湿度,这是非常重要的。

5. 乳品工业中的能耗及节能

5.1. 能量耗用

食品工业是耗能较大的工业,杀菌、灭菌、蒸发浓缩、冷冻和干燥等各个环节都耗用极大的热能、电能及动能。乳品工业也不例外,首先是运输,大量的原料乳中87%以上是水分,运输是一项开支很大的环节。原乳经反渗透预浓缩除去一部分水分是理想的发展方向,这可以减少一半的运量。

乳品工业中的能耗可分为3部分:

- ① 直接生产耗用;
- ② 非直接生产但生产运行必需的耗用;
- ③ 非直接生产耗用。

与产量有严密的直接关系的有乳泵、热交换器、分离机、均质机、蒸发器、干燥塔、清洗、包装等,没有严密的直接关系而有间接关系的为锅炉、冷却塔、空压机、制冷、空调机以及机修和一切热损失,非直接生产用的如照明、取暖、餐厅、办公室等。三者都与生产结构和生产规模有关,产量越大,第二、第三部分所占能耗比例越小,但这两部分的能耗仍然很大,有时占到50%。

(1) 电能耗用 一般直接用于工艺过程中的电耗占总电耗的26%左右。直接用于工艺过程中的大约一半的电能耗用在乳的传送上,另一半用于混合、分离、搅乳(奶油)、压榨切割磨碎(干酪)、风机、装填、包装、堆垛、车间内运输等。

(2) 热能耗用 能耗中的热耗用以产生蒸汽、热水及热风(乳粉),大约占80%。烧煤热效率一般为50~60%,烧油或天然气热效率可提高5%。因负荷的波动,不能保持锅炉蒸发能力的全量,故热效率都低4~9%,而且热

损失使季节性的热效率降低大约6%。

(3) 水的耗用 乳品工厂耗水可分为3部分:

- ① 与加工工艺有严密的直接关系部分;
- ② 与加工工艺无严密的直接关系部分;
- ③ 非加工用。

水用于产生蒸汽、制冷系统及热水。

蒸汽冷凝水应返回锅炉循环利用,每废弃1t冷凝水要增高200kg标准煤的煤耗。目前循环利用者仅占50%多,制冷系统的水循环利用者也只占60%。水耗与产品结构关系很大,幅度为15~75%。如表23所示。

表23 水耗与产品结构的关系

产 品	耗水量, m ³ /t 产品	
	加工用量	总 量
奶油	13.6	32.3
干酪	8.6	51.2
乳粉	152.0	212.0

一般乳品厂的水耗中,热水大约占总用水量的20%。其中,奶油用热水占总用水量的27.7%,干酪为23.2%,脱脂乳粉为6.7%。

5.2. 节能途径与措施

(1) 更换热效率高的锅炉。

(2) 大工厂自设热电站。

(3) 减少热损失,加强蒸汽管路的保温,严格杜绝跑冒滴漏现象。

(4) 热及水的有效利用,加强回收,循环使用。广泛采用高效的板式换热器,热水的循环利用,蒸发器冷凝水的循环利用。喷雾干燥排风余热的回收(1t乳粉约有25t 80℃的热风和9t 40~70℃的热水)。排放的热风、热水总共约占燃料能源的45%,回收的余热可用以预热乳及水。TVR蒸发器的广泛使用,并进一步采用MVR。

(5) 可能范围内用热水加热系统代替蒸汽加热系统。

(6) 良好的维护保养,可使运转的机器设备大大降低能耗和水耗。

(7) 保持最高的产品收率,减少物料(乳粉及乳等)的损失,也就是降低单位产量的能耗及水耗。

(8) 严格的监督管理,测定与分析,采用电子计算机控制。

(9) 引进新设备、新技术、新工艺。可分为以下3种方式。

① 更换性能更好的设备,采用相同的生产方法生产同样的产品。蒸发浓缩中MVR取代TVR或两者结合使用,增设热管、太阳能、热泵,采用两段干燥喷雾及多级

干燥喷雾。普通喷雾干燥与两段干燥喷雾及提高进风温度的两段法耗能比较见表 24。

表 24 几种喷雾干燥的耗能比较

种 类	能 耗 kJ/t 乳粉	能耗比	干燥效率
普通喷雾干燥	6667	100	0.54
两段法	5643	85	0.60
提高进风温度的两段法	5350	80	0.62

② 改用新工艺,如超滤、反渗透技术,采用不同的生产方法生产同样的产品。用反渗透浓缩乳清(总固含量 6%→28%),每除去 1kg 水分折合耗汽约为 0.01kg,与普通蒸发器浓缩相比可节约 90%。原乳经反渗透预浓缩之后运至乳品厂,运量可减少一半,运输耗能可节省一半,运输工具(奶槽车)可减少一半。离子交换脱盐与电渗析结合可减少电耗,单独采用电渗析电耗占总成本的 12%,而离子交换电耗只占总成本的 0.46%。脱盐乳清粉 1kg 干物质耗电,电渗析法为 1.2kW·h,离子交换法为 0.02kW·h;1kg 脱盐乳清粉干物质耗水,电渗析法为 0.13m³,离子交换法为 0.526m³。电渗析法电耗为离子交换法的 60 倍,水耗为离子交换法的 2.5 倍,总成本为离子交换法的 227%。

③ 改变工艺方法生产新产品。如用超滤、反渗透工艺方法生产乳清蛋白粉、脱乳糖乳清蛋白粉等。

5.3. 节能与环保

世界年乳产量达 500Mt,按 380Mt(76%)进行加工计,至少需 623×10¹⁵J 的能耗,这相当于 22Mt 标准煤,耗水超过 1×10⁸m³。如果减少 1/4 的能耗,不仅可节省大约 5.5Mt 原煤及其他燃料,而且可以减少约 7.5×10¹⁰m³ 排烟,其中含有约 9Mt 二氧化碳、600kt 一氧化碳和 500kt 二氧化硫。此外,可以减少约 400kt 二氧化氮和 200kt 碳氢化合物排放到大气中,还可以少出 450kt 炉渣,避免大约 20kt 烟尘落在乳品厂周围。如减少 50% 的耗水,则可节省约 8×10⁸kW·h 的电,这相当于总能耗的 0.5%,虽然比例不大,但重要的是每年可有 5×10⁸m³ 多的水保留在水源地(井下或河湖中),同时也可以不必从大气中取 130kt 的氧(因每处理 1t 乳所排放的废水处理所需 BOD₅ 约为 1~2.4kg)。

中国年处理 5Mt 原乳,进行各类加工,至少需 8.5×10¹⁵J 的能耗,相当于 290kt 标准煤,耗用 1.3×10⁷m³ 的水。在中国水源及供电紧张的情况下,乳品工业虽然不是耗能耗水大户,所占比例很低,但也应积极考虑节能节水的问题,因为中国吨粉煤耗高于国外 4 倍,耗水高于国外 30 倍,电耗高于国外 1 倍。节省能耗乃是提高乳品工业

生产技术水平的重要一环。

6. 经济概况

中国乳制品产量逐年增长,1952 年只有 624t,1962 年为 7575t,1972 年为 34016t,1982 年增加到 99703t,1994 年则达到 424521t。

1993 年,世界奶牛头数约 2.1 亿头,产乳量约 500Mt;中国奶牛 342 万头,产乳量 5300kt。

中国乳品工业部分乳制品技术经济指标举例如表 25、表 26。

表 25 几种乳制品的出成率

产品名称	产率, %	产品名称	产率, %
奶油	4.21	干酪素	3
乳糖	3.37	全脂淡奶粉	11.62
甜炼乳	35.05	工业乳粉	12.50
加糖乳粉	14.3		

表 26 乳粉生产过程中干物质损失量的控制

工 序	干物质损失率, %
收奶	<0.2
杀菌罐冲水 ^①	<0.4
蒸发器洗水 ^①	<0.4
浓缩冷却水	<0.008
工具洗水 ^①	<0.4
喷雾塔排风中湿空气含粉	<200(mg/m ³ 湿空气)

注:各过程排出污水中干物质含量均应低于 0.4%。

① 应考虑回收水,循环利用。

参 考 文 献

- [1] Davies, D. J., Law, A. J. R., *J. Dairy Res.*, **44**, 213(1977).
- [2] Rose, D., *J. Dairy Sci.*, **51**, 1897(1968).
- [3] Schmidt, D. G., Buchheim, W., *Milchwiss.*, **25**, 596 (1970).
- [4] Schmidt, D. G., Walstra, P., *Neth. Milk Dairy J.*, **27**, 128(1973).
- [5] Davies, J. G., *J. Soc. Dairy Technol.*, **21**, 18 (1968).
- [6] Badings, H. T., *Neth. Milk Dairy J.*, **16**, 217 (1962).
- [7] Jennes, R. G., Sampugna, J., Gander, G. W., *J. Dairy Sci.*, **44**, 1983(1961).
- [8] Barbano, D. M., Sherbon, J. W., *J. Dairy Sci.*, **64**,

2170(1981).

- [9] Boatman, V. E., Patton, S., Parsons, J. G., *J. Dairy Sci.*, **52**, 256(1969).
- [10] Campbell, L. B., Watrous, G. H., Keeney, P. G., *J. Dairy Sci.*, **51**, 910(1968).
- [11] Banks, W., Clapperton, T. L., Ferrie, M. E., *J. Dairy Res.*, **43**, 219(1976).
- [12] Beresteyn, E. C. H. Van, *Neth. Milk Dairy J.*, **26**, 117(1972).
- [13] Banks, W., Clapperton, J. L., Ferrie, M. E., *J. Soc., Dairy Technol.*, **29**, 86(1976).
- [14] Jensen, R. G., Quinn, J. G., Carpenter, D. L., *J. Dairy Sci.*, **50**, 119(1967).
- [15] Bachman, K. C., Wilcox, C. J., *J. Dairy Sci.*, **59**, 1381(1976).
- [16] Davies, J. G., *Milk Ind.*, **75**, 14(1974).
- [17] Burton, J. L. et al., *J. Dairy Sci.*, **72**, 135(1989).
- [18] Bezkorovainy, A., *J. Dairy Sci.*, **60**, 1023(1977).
- [19] Poulsen, P. R., *J. Dairy Sci.*, **61**, 807(1978).
- [20] "New Application of Membrane Processes", IDF Special Issue N°9201, IDF General Secretariat, Brussels, Belgium, 1991.

gium, 1991.

基本参考文献

- 1. Webb, B. H., "Fundamentals of Dairy Chemistry", AVI Publ. Co., Inc., 1965.
- 2. Jennes, R., Patton, S., "Principle of Dairy Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
- 3. Hudson, B. J. F., "Developments in Food Proteins", 1~4, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London · New York, 1986.
- 4. Fox, P. F., "Developments in Dairy Chemistry", 1~3, Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, 1982.
- 5. "Proceedings of the XIII IDF Congress", D. Reidel Publishing Co., Holland, 1986.
- 6. "Proceedings of the XIII IDF Congress Montreal", vols. 1~3, Canadian National Committee IDF, Ottawa, Ontario, Canada, 1990.
- 7. 金世琳主编,《乳品工业手册》,轻工业出版社,北京,1987年。
- 8. 金世琳编,《乳与乳制品生产》,轻工业出版社,北京,1977年。

ruhua he ruhuaji

乳化和乳化剂 Emulsification and Emulsifiers 见乳状液。

rujing

乳 腈 Lactonitrile 见氰醇。

rusuan

乳 酸 Lactic Acid 见羟基羧酸及其衍生物。

ruzhuangye

乳状液 Emulsions

李外郎 北京大学化学系

1. 综述	686	4.2.2. 聚结稳定性.....	703
1.1. 定义.....	686	4.2.3. 影响稳定性的因素.....	703
1.2. 性质.....	686	5. 破乳	704
1.2.1. 外观.....	686	5.1. 物理方法.....	704
1.2.2. 液珠大小.....	696	5.2. 物理化学方法.....	705
1.2.3. 相体积分.....	696	5.3. 破乳剂.....	705
1.2.4. 粘度.....	696	6. 多重乳状液	705
1.2.5. 稳定性.....	697	6.1. 概述.....	705
1.3. 乳状液类型鉴别.....	697	6.2. 制备.....	706
1.4. 乳化剂.....	697	7. 微乳状液	706
2. 类型	697	7.1. 概述.....	706
2.1. 影响乳状液类型因素.....	697	7.2. 微乳状液形成理论.....	706
2.2. 乳化剂选择原则.....	698	7.2.1. 混合膜理论.....	707
2.2.1. Bancroft 规则.....	698	7.2.2. 加溶作用理论.....	707
2.2.2. HLB 值.....	698	7.3. 微乳状液配方.....	707
2.3. 非离子表面活性剂的亲水亲油性.....	700	7.3.1. 非离子表面活性剂的选择.....	707
2.3.1. 相转变温度.....	700	7.3.2. 离子型表面活性剂的选择和复配.....	707
2.3.2. 影响相转变温度的因素.....	700	8. 应用	707
3. 制备	700	8.1. 农药乳油.....	707
3.1. 机械分散法.....	700	8.2. 化纤油剂.....	708
3.1.1. 分散过程分析.....	700	8.3. 化妆品.....	708
3.1.2. 常用乳化设备.....	701	8.4. 金属切削冷却润滑液.....	708
3.2. 自发乳化.....	701	8.5. 医药.....	708
3.2.1. 一般乳状液的自发乳化.....	701	8.6. 石油工业.....	709
3.2.2. 微小乳状液的形成.....	702	8.7. 塑料、橡胶、涂料和粘合剂等领域.....	709
4. 稳定性	702	8.8. 其他应用.....	710
4.1. 乳状液不稳定性表现.....	702	参考文献	710
4.2. 乳状液的稳定性.....	702	基本参考文献	711
4.2.1. 动力稳定性.....	702		

1. 综述

1.1. 定义

乳状液是一种(或几种)液体以液珠形式分散在另一与其不相混溶的液体中的液-液分散体系(见图1)。被分散的一相(液珠)称分散相、内相或不连续相,另一相则称分散介质、外相或连续相。两个不相混溶的纯液体不能形成乳状液,必须有对液珠起保护作用的第三种物质存在,此种物质为乳化剂。乳状液的液珠直径一般 $>0.1\mu\text{m}$,属于粗分散体系,可用一般光学显微镜观察。如果分散相是有机液体(称油相),连续相是水或水溶液(称水相),则称此乳状液为水包油型乳状液,用油/水或O/W表示,如牛奶。反之,是油包水型,用水/油或W/O表示,如黄油。

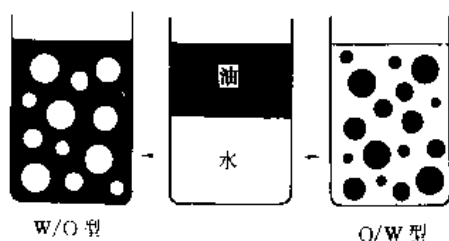


图1 乳状液示意图

乳状液在医药、化工、化妆品、食品、纺织、石油、机械、矿业、造纸等领域均有应用,是分散体系中极有应用价值的一个体系。

1.2. 性质

1.2.1. 外观

通常乳状液的分散相与分散介质的折射率不同。当液珠直径大于入射光波长时会发生光反射作用,乳状液呈乳白色。若液珠 $<0.5\mu\text{m}$,乳状液还有光散射作用,因而,外观呈蓝白色。如果分散相与分散介质的折射率相同,则乳状液透明。

1.2.2. 液珠大小

颗粒大小均一的体系称均(或单)分散体系,颗粒大小不均一的称多分散体系。乳状液属多分散体系,其颗粒大小可用分布曲线表示(见图2)。液珠平均大小和大小分布是乳状液的重要性质。液滴越小,分布愈均匀,乳状液越稳定。常用降低乳状液液珠大小的方法有:①利用混合乳化剂,改变它们的比例,找出适合该体系的HLB值(见2.2.2.),然后按此HLB值,选择降低油水界面张力最低的表面活性剂作乳化剂。②用自发乳化方法制备乳状液。③选择高强度的乳化设备。

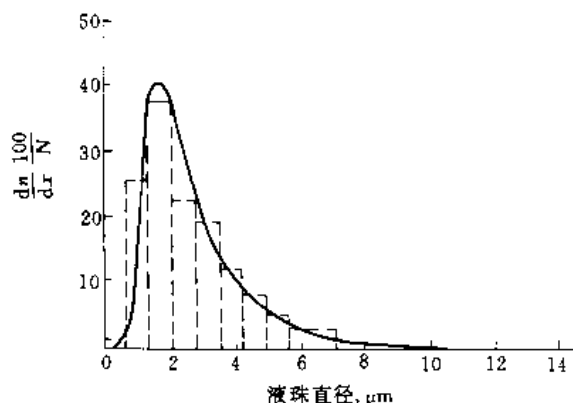


图2 乳状液的液珠大小分布
(纵坐标为不同大小的液珠的百分数)

1.2.3. 相体积分数

一般是指内相体积占总体积的(百)分数,常用 ϕ 表示,是乳状液重要参数。它的大小直接影响乳状液的很多性质和实际应用性能,如乳状液类型转变、乳状液稳定性和流变性质。按等半径圆球计算,最密堆积时,内相体积分数为74.02%。Ostwald认为, $\phi > 74.02\%$,乳状液要发生类型变化或破坏。这说明 ϕ 在26~74%之间时,W/O或O/W两种类型乳状液均有可能形成,但 $\phi < 26\%$ 或 $> 74\%$,只有一种类型乳状液存在。Ostwald的基本观点是对的, ϕ 对乳状液类型的确有影响,但影响乳状液类型的因素很多,如表面活性剂的亲水亲油性。实际上可制备出 $\phi > 95\%$ 的乳状液。原因是:①乳状液液珠大小不均匀,因而可排得更紧密(见图3a)。② ϕ 很大时,由于液珠之间范氏引力相互作用,液珠可发生形变,挤成大小和形状均不相同的多面体(见图3b)。

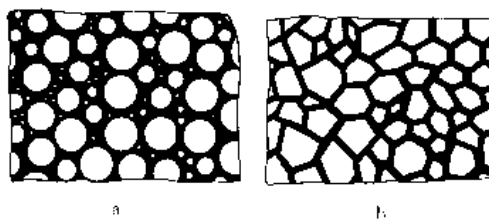


图3 不均匀液珠密堆积示意图(a)
和变型液珠密堆积示意图(b)

1.2.4. 粘度

乳状液可能是很稀的流体,也可能是糊状膏体或凝胶。根据实际应用需要,乳状液粘度可在很大范围内发生变化。影响乳状液粘度的因素很多,如外相和内相粘度、内相体积分数、液珠大小和乳化剂性质等。如 ϕ 很小,乳

状液粘度主要由外相粘度所决定。调整乳状液粘度方法有：①增加内相体积分数，此法只有 ϕ 较大时才有明显作用，如 $\phi > 60\%$ ，则粘度会随 ϕ 的增加急剧上升。②增加外相粘度，用粘度较大的外相或在外相中加可溶的高分子增稠剂。③用亲水和亲油表面活性剂作混合乳化剂，调整其比例，使乳化剂在外相形成液晶。根据实际应用需要，乳状液可制备成具有触变性结构的膏体或凝胶。搅动时，结构破坏，乳状液成流体，粘度下降。静置，结构恢复，体系仍成凝胶。很多化妆品属于此类乳状液。

1.2.5. 稳定性

详见4。

1.3. 乳状液类型鉴别

O/W 和 W/O 两种类型，外观上很难分辨，常用鉴别方法如下。

(1) 稀释法 取一滴或数滴乳状液，滴于水面，轻轻摇动，液滴在水面很快展开并分散于水相中即 O/W 型，反之为 W/O 型。这是鉴别乳状液类型最方便方法。

(2) 染色法 将微量只溶于油相的染料(如苏丹Ⅲ)加入乳状液，搅匀，在显微镜下观察，如连续相被染色，则为 W/O 型。同理，也可采用只溶于水相的染料(如亚甲基蓝)进行鉴别。

(3) 电导法 多数油相是不良导体，而水可导电。利用油水两相导电能力的差别，用电导仪测定乳状液的电导亦可判断乳状液的类型。

1.4. 乳化剂

乳化剂可在油-水界面上形成界面膜(见图4)，此膜的亲水亲油性和它的强度是决定乳状液类型和稳定性的关键因素。因此，如何选择乳化剂是乳状液的核心问题。乳化剂品种繁多，但大致可分为合成表面活性剂、天然产物和固体粉末3大类。

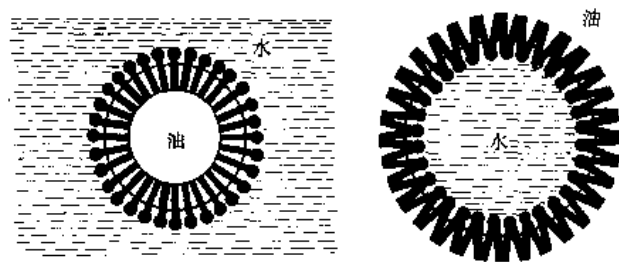


图4 油-水界面膜示意图

(1) 合成表面活性剂 合成表面活性剂是一种两亲分子，即分子中的一部分具有亲水性质，而另一部分具有亲油性质，因而它们可在油-水界面上吸附。这类表面活性剂是目前用得最多的一类乳化剂。它们可按其在水中是否电离分为离子型和非离子型。离子型还可按表面活

性离子荷电的符号分为阴(负)离子、阳(正)离子和两性3种类型。其中，阴离子表面活性剂品种较多，而且各具特点。如果在它们之间进行复配或本类品种与其他类型表面活性剂复配，则可满足多方面应用上要求，且价格便宜，是使用最多的一类表面活性剂。阳离子表面活性剂除有表面活性剂作用外，还有消毒、灭菌作用，但价格昂贵，只在一些特殊领域有应用，如纺织油剂、化妆品和铺路用沥青乳状液。非离子表面活性剂的亲水基主要是由 $-(CH_2CH_2O)_n$ 构成，由F在水溶液中不电离，不易受高价阳离子和pH的影响，与其他类型表面活性剂有较好的相容性，复配使用可克服其他类型表面活性剂的缺点，提高乳状液的性能。近年来，这类表面活性剂发展迅速，应用日益广泛。合成高分子物质，离子型如聚丙烯酸盐、部分水解的聚丙烯酰胺，非离子型如聚乙烯醇，也常用作乳化剂。

(2) 天然产物 这是一类用得最早的乳化剂，多数天然产物的表面活性不大，但可在油-水界面上吸附形成牢固的界面膜，阻止液滴互相接近时破裂合并。因而，有些天然乳状液非常稳定。能作O/W型的乳化剂有各种树胶如阿拉伯胶、瓜胶，果胶酸盐，皂素，明胶，磷脂，酪素等。能作W/O型的乳化剂有羊毛脂、胆甾醇等。但这类乳化剂，一般单独使用时，其乳化效果不好，常需与其他类型乳化剂复配。

天然乳化剂的缺点是易水解、对pH敏感，也易为细菌和微生物所分解。

(3) 固体粉末^[1-3] 固体粉末作乳化剂，其条件是油水两相在粉末表面相对接触角的大小(见图5)，若 θ_w (水相接触角) $< \theta_o$ (油相接触角)，而且 $0^\circ < \theta_w < 90^\circ$ ，则可作O/W型乳化剂，如粘土、二氧化硅和金属氧化物等粉末。若 $\theta_o < \theta_w$ ，而且 $0^\circ < \theta_o < 90^\circ$ ，则可作W/O型乳化剂，如石墨、炭黑等。若 θ_w (或 θ_o) $= 0^\circ$ ，则粉末进入水相(或油相)，不能用作乳化剂。固体粉末稳定的乳状液，一般液珠较大，但有时也很稳定。

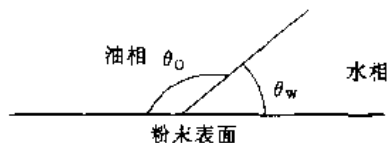


图5 油、水两相在粉末表面接触角

2. 类型

2.1. 影响乳状液类型因素

油水两相混合时，究竟形成哪种类型乳状液与很多因素有关，如相体积分数、油水混合方式、乳化时容器壁材料性质、乳化剂的亲水亲油性。前面已提过相体积分数对乳状液类型的影响，一般相体积分数大者易作外相，特

别在乳化剂的亲水亲油接近平衡时,更是如此。由于相体积分数的影响,在制备乳状液过程中,如果采用一边乳化,一边再加入另一液体方式,则油往水中加易形成 O/W 型,水往油中加易形成 W/O 型。乳状液的类型也与液体对器壁的润湿性有关,亲水性强、水润湿的器壁(如玻璃)易形成 O/W 型。亲油性强、油润湿的器壁(如塑料)易形成 W/O 型。虽然影响乳状液类型因素很多,但起决定性作用的是乳化剂的亲水亲油性。其他因素仅在乳化剂的亲水亲油性相差不大或接近平衡时才起作用。

2.2 乳化剂选择原则

决定乳状液类型和稳定性的关键因素是乳化剂性质,根据所要乳化的具体体系选择乳化剂应遵循下面两个原则。

2.2.1 Bancroft 规则^[4]

Bancroft (1913 年)认为,乳化剂在油-水界面上吸附成单分子层界面膜,膜的一边是表面活性剂的亲水基团与水接触,另一边是亲油基团与油接触,故有两个界面张力($\gamma_{\text{油/水}}$ 和 $\gamma_{\text{膜/油}}$)。他主张,界面张力低的液相是外相,因为只有这样才能符合能量最低原则。在乳化时,若 $\gamma_{\text{膜/水}} < \gamma_{\text{膜/油}}$,则形成 O/W 型乳状液,反之为 W/O 型。但 $\gamma_{\text{膜/水}}$ 、 $\gamma_{\text{膜/油}}$ 在实验上无法测定,因此, Bancroft 又提出,油水两相中,对乳化剂溶解度大的一相为外相,例如,失水山梨醇单硬脂酸酯(Span 60)和单油酸酯(Span 80),溶于油相,是 W/O 型乳化剂,而在分子中加入亲水的氧乙烯链段后的聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯(Tween 60)和单油酸酯(Tween 80),则溶于水,是 O/W 型乳化剂。Bancroft 两种提法反映的是同一性质:表面活性剂的亲水亲油性。表面活性剂在水相中溶解度大,说明表面活性剂的亲水性比亲油性强,表面活性剂的亲水基团与水分子作用比亲油基团与油分子作用强。由于界面两边分子间作用越强,其界面张力越小,因而 $\gamma_{\text{膜/水}} < \gamma_{\text{膜/油}}$,是 O/W 型乳化剂。溶解性能较易测定,故 Bancroft 规则极有应用价值。

2.2.2 HLB 值

(1) HLB 值 HLB 是 hydrophile lipophile balance 的缩写,意义是亲水亲油平衡。HLB 值是描述表面活性剂分子亲水亲油性相对强弱的一个数值,是 Griffin(1949 年)^[5]在大量实验的基础上提出的。HLB 值高,表示亲水性强,HLB 值低,表示亲油性强。各种表面活性剂的 HLB 值在 1~40 的范围变动。表 1 列出了各种用途所需的 HLB 值范围。自此表可知,要制备 W/O 型乳状液宜选 HLB 值在 3~6 的表面活性剂作乳化剂, O/W 型则选 HLB 值在 8~18 之间的表面活性剂较合适。常用表面活性剂的 HLB 值见表 2。

表 1 HLB 值范围及其应用

HLB 值范围	用 途
3~6	W/O 型乳化剂
7~9	润湿剂
8~18	O/W 型乳化剂
13~15	洗涤剂
15~18	加溶剂

表 2 常用表面活性剂的 HLB 值

表面活性剂	商品名称	类型	HLB 值
失水山梨醇三油酸酯	Span 85	N	1.8
失水山梨醇三油酸酯	Arlacel 85	N	1.8
失水山梨醇三硬脂酸酯	Span 65	N	2.1
乙二醇脂肪酸酯	Emcol EO-50	N	2.7
丙二醇脂肪酸酯	Emcol PO-50	N	3.4
丙二醇单硬脂酸酯	“纯”化合物	N	3.4
失水山梨醇倍半油酸酯	Arlacel 83	N	3.7
甘油单硬脂酸酯	“纯”化合物	N	3.8
失水山梨醇单油酸酯	Span 80	N	4.3
失水山梨醇单硬脂酸酯	Span 60	N	4.7
二乙二醇脂肪酸酯	Emcol DP-50	N	5.1
二乙二醇单月桂酸酯	Atlas G-2124	N	6.1
失水山梨醇单棕榈酸酯	Span 40	N	6.7
四乙二醇单硬脂酸酯	Atlas G-2147	N	7.7
聚氧丙硬脂酸酯	Atlas G-3608	N	8
失水山梨醇单月桂酸酯	Span 20	N	8.6
聚氧乙烯脂肪酸酯	Emulphor VN-430	N	9
聚氧乙烯月桂醚	Brij 30	N	9.5
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween 61	N	9.6
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween 81	N	10.0
聚氧乙烯失水山梨醇三硬脂酸酯	Tween 65	N	10.5
聚氧乙烯失水山梨醇三油酸酯	Tween 85	N	11
聚氧乙烯单油酸酯	PEG 400 单油酸酯	N	11.4
烷基芳基磺酸盐	Atlas G-3300	A	11.7
三乙醇胺油酸盐		A	12
烷基酚聚氧乙烯醚	Igepal CA-630	N	13.1
聚氧乙烯蓖麻油	Atlas G-1794	N	13.3
聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	Tween 21	N	13.3
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween 60	N	14.9

续表

表面活性剂	商品名称	类型	HLB 值
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween 80	N	15
聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯	Tween 40	N	15.6
聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	Tween 20	N	16.7
油酸钠		A	18
油酸钾		A	20
N-十六烷基-N 乙基吗啉基乙基硫酸盐	Atlas G-263	C	25~30
月桂基硫酸钠(十二烷基硫酸钠)	纯化合物	A	40
聚醚 L ₃₁	Pluronic L ₃₁	N	3.5
聚醚 L ₆₁	Pluronic L ₆₁	N	3
聚醚 L ₈₁	Pluronic L ₈₁	N	2
聚醚 L ₄₂	Pluronic L ₄₂	N	8
聚醚 L ₆₂	Pluronic L ₆₂	N	7
聚醚 L ₇₂	Pluronic L ₇₂	N	6.5
聚醚 L ₆₃	Pluronic L ₆₃	N	11
聚醚 L ₆₄	Pluronic L ₆₄	N	15
聚醚 F ₆₈	Pluronic F ₆₈	N	29
聚醚 F ₈₈	Pluronic F ₈₈	N	24
聚醚 F ₁₀₈	Pluronic F ₁₀₈	N	27
聚醚 L ₃₅	Pluronic L ₃₅	N	18.5

注: N 表示非离子; A 表示阴离子; C 表示阳离子。

(2) HLB 值的估算 表面活性剂的 HLB 值是一个重要参数,有很多近似的计算方法,但较带普遍意义的是 1957 年 Davies 提出的^[6]。他把表面活性剂分解成一些基团,认为每个基团对 HLB 值均有贡献,其贡献大小可用基团的 HLB 数表示,并通过半理论半经验的处理,求出了某些基团的 HLB 数(见表 3)和提出了计算表面活性剂 HLB 值近似公式:

$$HLB \text{ 值} = 7 + \sum (\text{基团的 HLB 数}) \quad (1)$$

如果表面活性剂的分子结构已知,即可按式(1)估算其 HLB 值。对不少体系,式(1)的估算值与实测值很接近。但对某些体系,如聚氧乙烯醇醚,计算的 HLB 值偏低。在缺少资料情况下,也可根据所用表面活性剂在水中的溶解情况,与表 4 对比,估计其 HLB 值的大致范围。

(3) 混合表面活性剂的 HLB 值 在实际应用中,为了满足各种性能需要,常常是多种表面活性剂复配使用。混合表面活性剂的 HLB 值可按式计算:

$$HLB_{\text{混}} = HLB_A \phi_A + HLB_B \phi_B \quad (2)$$

式中 HLB_A ——表面活性剂 A 的 HLB 值;

HLB_B ——表面活性剂 B 的 HLB 值;

ϕ_A ——表示活性剂 A 在混合时的重量百分数;

ϕ_B ——表示活性剂 B 在混合时的重量百分数。

表 3 基团的 HLB 数

基 团	HLB 数
$-\text{SO}_3\text{Na}$	38.7
$-\text{COOK}$	21.1
$-\text{COONa}$	19.1
$-\text{SO}_3\text{Na}$	11
$-\text{N}$ (叔胺)	9.4
酯(失水山梨醇环)	6.8
酯(自由)	2.4
COOH	2.1
$-\text{OH}$ (自由)	1.9
$-\text{O}-$	1.3
$-\text{OH}$ (失水山梨醇环)	0.5
$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})-$	0.33
$-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})-$	-0.15
$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-, -\text{CH}-$	-0.475
$-\text{CF}_2-, -\text{CF}_3$	-0.870

表 4 自水溶性估计 HLB 值

加入水后的性质	HLB 值范围
不分散	1~4
分散不好	3~6
激烈振荡后成乳色分散体	6~8
稳定的乳色分散体	8~10
半透明至透明分散体	10~13
透明溶液	>13

(4) HLB 值具体应用^[7] HLB 值反映表面活性剂的亲水亲油性,它除与表面活性剂本身结构有关外,还应与油品性质有关。同一表面活性剂对于不同油品,其实际的亲水亲油性应有变化。因此,对每一对油水体系,均应存在一最佳的 HLB 值,在此 HLB 值的表面活性剂的亲水亲油性的相对大小最适合该体系,因而乳化效果最好。此 HLB 值可用下法确定:取已知 HLB 值的亲水、亲油两个表面活性剂,按不同比例混合作混合乳化剂,制备一系列乳状液,其乳化效果最好的混合乳化剂的 HLB 值便是该油水体系所需的 HLB 值。用不同表面活性剂配对,所

得结果基本相同。因此,此 HLB 值是该油水体系特性的反映。一些常见油乳化所需的 HLB 值见表 5。

表 5 乳化各种油所需的 HLB 值

油 相	HLB 值	
	O/W	W/O
石蜡	10	4
蜂蜡	9	5
烷烃矿物油	10	4
芳烃矿物油	12	4
煤油	14	
苯	15	
四氯化碳	16	
月桂酸	16	
淮酸	17	
羊毛脂	12	8
松油	16	
硅油	10.5	
棉籽油	7.5	
油醇	16~18	6~7

2.3. 非离子表面活性剂的亲水亲油性

2.3.1. 相转变温度^[8,9]

非离子表面活性剂的亲水亲油性与温度有关。低温,亲水性强,溶于水相;高温,亲油性强,溶于油相。因此,必然存在某一温度,在此温度下,对特定的油水体系,表面活性剂的亲水亲油性恰好平衡。低于此温度乳化是 O/W 型乳状液,高于此温度乳化则是 W/O 型。故称此温度为相转变温度 (phase inversion temperature, 简称 PIT)。

2.3.2. 影响相转变温度的因素

相转变温度与油相性质、油相或水相中添加剂性质、相体积分数、表面活性剂性质和浓度等因素有关。因此,相转变温度是表面活性剂在特定体系中亲水亲油性质的反映。

(1) 油相^[10] PIT 与非离子表面活性剂在油相溶解度有关,溶解度小, PIT 高。对同一表面活性剂,油相为芳烃的体系的 PIT 比烷烃的低,油相为烷烃的体系的 PIT 则随烷烃分子量的增加而上升。

(2) 表面活性剂^[11,12] 表面活性剂分子中环氧乙烷

摩尔数增加,亲水性增加, PIT 上升。因此,对同一油水体系, PIT 与 HLB 有着近似线性关系, HLB 值越高, PIT 越高。

(3) 添加剂 水相中加入有盐析作用盐^[13] (此类盐可降低非离子表面活性剂在水中的溶解度) 可降低体系的 PIT, 但加入有盐溶作用盐^[14,15] (此类盐可增加非离子表面活性剂在水中的溶解度) 可增加体系的 PIT。油相中若加入高级脂肪醇或酸 (如十二碳醇或酸)^[9], PIT 可大幅度下降, 如果碳链长度相同, 酸比醇的影响更大。

(4) 相体积分数^[16] 用烷烃和环烷烃作油相, 相体积分对体系 PIT 的影响不大, 但用芳烃作油相, 体系 PIT 随油相体积分数增加明显下降。

3. 制 备

乳状液的制备有机械分散和自发乳化两种方法。

3.1. 机械分散法

3.1.1. 分散过程分析

把一种液体以液珠形式分散在另一种与其不相混溶的液体中方法很多, 但最常用的是机械方法。加入机械能使两个液体之间界面 (一般是油水界面) 变形、破裂形成较大的液珠, 此液珠与连续相的界面继续变形、破裂形成较小液珠, 这一过程的继续, 即可形成乳状液。故液珠变形、破裂成小液珠是乳状液形成的基本过程。液滴在无外力作用时成球形, 由于曲面存在, 紧靠油水界面两边压力不等, 曲面内压力 ($p_{内}$) 大于曲面外压力 ($p_{外}$), 其压差为:

$$\Delta p = p_{内} - p_{外} = \frac{2\sigma}{R} \quad (3)$$

式中 σ ——油水界面张力;

R ——球半径。

若液滴变形, 则其压差为:

$$\Delta p = p_{内} - p_{外} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4)$$

式中 R_1, R_2 ——曲面上某点的两个主半径。

此压差称 Laplace 压, 是曲面加给内相液体的, 要使曲面内液体流动, 液滴发生形变, 必须克服此压力。因此, 乳化时需外界对体系做功。乳状液液珠越小, Δp 越大, 液滴变形时所遇阻力越大, 乳化设备所需功率也越大。要制备液珠比较小的乳状液, 提高乳化设备的分散能力是常用方法。但从式 (3) 和式 (4) 可以看到, 除球面或曲面的曲率半径外, 影响 Δp 大小因素还有油水界面张力 (σ), 降低油水界面张力, 可以减小液珠变形时阻力。因此, 用同样设备可以制备出更小液滴的乳状液。在制备乳状液过程中, 表面活性剂的一个作用就是降低油水界面

张力。通过表面活性剂的复配,可使界面张力在数量级上发生变化,若使界面张力降至 10^{-3} mN/m ,则体系可自发乳化。

乳化过程,界面不断增加,因而界面能也不断增加,同样,也需外界对体系做功,其增加能量为 $\sigma \Delta A$, σ 为界面自由能(对同一体系,它与界面张力的数值相同,但单位是 mJ/m^2), ΔA 为乳化前后体系油水界面面积的增加。界面张力越小,界面自由能越小,体系能量增加越小,乳状液越稳定。

3.1.2. 常用乳化设备

前面已指出制备乳状液时需要能量,一部分用于体系界面自由能增加,但更多的能量是液滴变型时克服液体内部摩擦而作为热能消失。能量是通过乳化设备提供的。常用乳化设备有以下几种。

(1) 机械搅拌器 此种搅拌器有许多类型,但常用的是在桶(或釜)中安装螺旋桨,在螺旋桨高速搅拌下,两种液体剧烈混合而乳化。这种方法设备简单,操作方便,适用于粘度不大的体系。用此法制备的乳状液,一般分散度较低。但如果乳化剂选择适当,油水界面张力较低,也可制备出液珠小而分布又较均匀的乳状液。

(2) 胶体磨 胶体磨的主要部件是固定子和转子(见图 6),转子转速一般为 $10^3 \sim 2 \times 10^4 \text{ r/min}$ 。要乳化液体自固定子和转子间的间隙通过,此间隙之宽度可以调节。转子和固定子的表面可以是平滑的,也可以有皱纹。操作时,间隙间产生很大的剪切力,此剪切力可以使液体乳化。

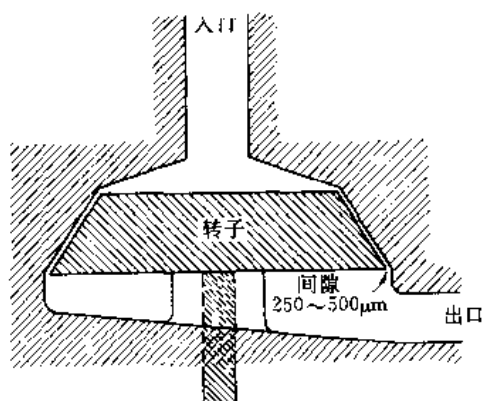


图 6 胶体磨

(3) 均化器 均化器的操作原理是将欲乳化的混合物,在高压下 ($10 \sim 40 \text{ MPa}$) 自一狭缝挤出(见图 7)。工业生产中所用均化器的主要部件是一个泵和一个用弹簧控制的阀。

(4) 超声波乳化器 用超声波亦可使液体乳化。超声波产生方法很多,如利用压电效应。有些晶体在电场中

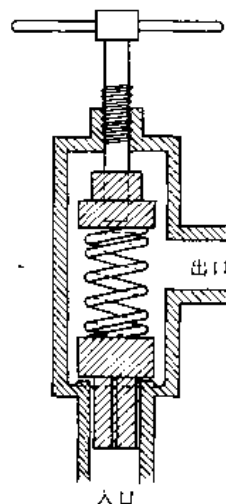


图 7 均化器

会收缩,若使与晶体天然频率相同的交流电流通过晶面,则可得到极强的振动。或利用磁致伸缩效应,某些铁磁性金属(如 Ni),在磁场中能改变其长短,若将该金属棒放在交流电场中,其频率与金属的天然频率一样,可得大振幅的振动。但根据这些原理所制超声波发生器,因功率不大,只宜实验室使用。利用机械能亦可产生超声波,例如 Pohlman 哨子(见图 8),液体在高压下自狭缝中高速喷射在刀刃上,后者即被激发而按其共振频率振动。刀刃振动,液流也被激动而上下振动。若频率足够高(由刀刃的大小及其物理性质所控制),则在刀刃附近,液体振动极激烈,乳化即在此区域发生。此设备可应用于生产。



图 8 Pohlman 哨子

节点支柱间的距离等于体系特性振动
波长的一半

3.2. 自发乳化

3.2.1. 一般乳状液的自发乳化

在某些条件下,油水两相可通过在体相和界面上的物理化学作用,自发乳化形成乳状液^[17-19],一般用于 O/W 型乳状液的制备。选用适合该油相乳化所需 HLB 值的单一或混合表面活性剂(大多数情况是亲水和亲油表

面活性剂的复配),溶于油相成透明油溶液,必要时也可加入醇、脂肪酸或少量水以使表面活性剂在油中能成透明、稳定体系,用水稀释此体系即可自发乳化形成O/W型乳状液。乳状液形成后,表面活性剂在整个油水体系中浓度可以很低,但乳化前,表面活性剂在油相中浓度较高(一般为5~30%),这是体系能否自发乳化的重要条件。市场上出售的乳化油,如农药乳油、冷却润滑油乳油、纺织油剂等均属此类油溶液,常称它为可乳化油(emulsifiable oils)。

3.2.2 微小乳状液的形成^[20~22]

微小乳状液(miniemulsions)是指液滴直径为0.1~0.5 μm 的乳状液,它具有较好的聚结和动力稳定性,在实际应用上,其性能比一般乳状液优越。微小乳状液大多用混合乳化剂制备。研究较多的是离子型表面活性剂与高级脂肪醇($\text{R}_{10}\text{OH}\sim\text{R}_{18}\text{OH}$)的复配。先将脂肪醇与离子型表面活性剂水溶液混合,在高于脂肪醇熔点的温度下搅动此溶液,使醇均匀分散,然后再将油相加入此溶液进行乳化,即可制得微小乳状液。但这不是自发乳化,工业生产不够简便。80年代开始,用亲水的离子和非离子型表面活性剂与亲油的非离子表面活性剂复配,用基本上是自发乳化方法制备微小乳状液的研究渐多。根据油乳化时所需HLB值,将亲水和亲油的表面活性剂进行复配,溶于油相成透明溶液,或加水后溶液透明,继续往体系中加入水,轻轻搅动,体系由于油水相体积比的变化,可自发转变成O/W型微小乳状液。用此法制备微小乳状液的条件是^[23~25]:①在往油相中加水过程中,体系必须经过透明粘稠液晶和乳白凝胶两个状态。②在油是连续相时,水在油相中应有足够的加溶量。③表面活性剂在油相中浓度较大。对于非离子表面活性剂,乳化温度亦很重要,只能在一定的温度范围内乳化,才能自发形成微小乳状液。用此法制备的乳状液一般较稳定。此法设备简单,宜于工业上应用。

另外,制备颗粒较小的乳状液方法还有PIT乳化法^[26,27]和D相乳化法^[28,29]。

4 稳定性

乳状液是一液体分散在另一液体中的两相体系。分散时,外界对体系做功,其功的一部分以界面能形式($\sigma\Delta A$)保存于体系中,体系能量增加。因此液珠有自发合并以降低体系总能量的倾向。故乳状液是热力学不稳定体系。乳状液的稳定性是从动力学上考虑的,主要是根据实际需要,如果在实际需要时间内,乳状液的性能基本未改变,则可认为乳状液是稳定的。

4.1 乳状液不稳定性表现

乳状液种种不稳定性的表现,可用简化的图9

表示。

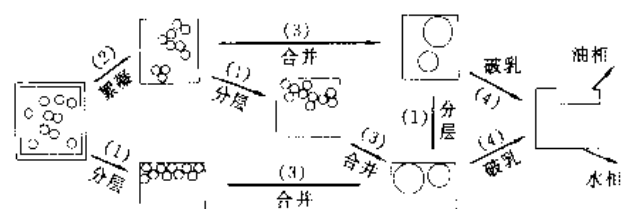


图9 乳状液不稳定性表现的几种表现

(1) 分层 由于油水两相密度不同,在重力作用下,液珠上浮或下沉(均称沉降),沉降速度与两相的密度差、连续相的粘度以及液珠大小等因素有关。其结果是液珠在连续相中分布不均匀,明显者分为两层,一层是浓乳状液,另一层是稀乳状液或纯分散介质。在分层过程中,如果液珠未聚结合并,则只需稍加搅动,乳状液仍可均匀分散。

(2) 絮凝 因液珠间范氏引力的作用,它们在互相接近时会聚集成团,一般称此过程为絮凝。在这些絮团中,因原来的液珠仍然存在,乳状液只需稍加搅动,絮团仍可重新分散,故絮凝基本上是可逆的,但絮团存在可加速分层速度。

(3) 聚结(液珠合并) 这是因两个液珠之间油水界面破裂而引起液珠合并的过程,通常在絮团内部发生,是不可逆过程。此过程导致乳状液颗粒数日逐渐减少,液珠不断增大,最后是乳状液完全破坏,分成油水两层。增加油水界面膜强度,防止液滴互相接近时此膜破裂,是提高乳状液稳定性的关键。

4.2 乳状液的稳定性

乳状液是热力学不稳定体系,如何提高乳状液的相对稳定性,以满足实际应用需要,是乳状液的重要课题。下面将从动力稳定性和聚结稳定性两方面讨论此问题。

4.2.1 动力稳定性^[30]

液珠在重力场作用下上浮或下沉,使体系质点浓度由均匀分布到不均匀分布,这是质点动力性质造成,所以称分层为动力不稳定性。胶体体系还有另一动力性质——扩散。扩散是质点从高浓区自发移向低浓区的运动,是使体系由质点分布不均匀到分布均匀的过程,刚好是沉降的逆过程。如果两个过程作用大小相当,则乳状液不分层。质点沉降速度随质点半径增加而增加,扩散速度则相反。而一般乳状液液滴较大,扩散作用抵消不了沉降作用,因而易分层。提高乳状液动力稳定性的最好办法是降低乳状液液滴大小,增加其扩散作用。因此,制备微小乳

状液是一个途径。另外,增加连续相的粘度也可降低分层速度。

4.2.2. 聚结稳定性^[31,32]

乳状液能否发生絮凝和聚结取决于两个液珠互相接近时的相互作用总势能。以离子型表面活性剂作乳化剂,则液珠带电,油水界面上有扩散双电层存在(见图 10),带电液珠和双电层中反离子作为整体是电中性的。但当两个液珠互相接近至它们界面上的双电层发生重叠时,便会产生排斥势能(V_R)。另外,两个液珠间还存在范氏吸引力势能(V_A),其总势能(V_T)是二者加和。 V_R 、 V_A 和 V_T 随两个液珠间最短距离(D)的变化见图 11。从图 11 可以看到,两液珠间距离较大时, V_T 为负值,说明在此段距离,液珠间起作用的主要是范氏引力。中间区域, $V_T > 0$,排斥作用大于吸引作用,距离再缩短, V_T 又变负。因而 V_T-D 曲线出现极小值和极大值,一般称此极大值为势垒。此势垒足够高,则可阻止液滴进一步接近而破裂合并。因此,提高乳状液聚结稳定性的关键是提高此势垒。液滴表面电势越大,连续相中电解质浓度越低,此势垒越高。以非离子或高分子表面活性剂作乳化剂,则有较长的亲水或亲油的链段伸入水相或油相(见图 12),当两个液珠互相接近至伸入连续相的链段互相渗透或挤压时,均会产生排斥作用,一般称此作用为空间阻碍作用。增加液珠互相接近时的空间阻碍作用,其目的也是提高它们之间的排斥势垒。絮凝能否发生,决定于图 11 曲线上极小值处的深度,若此极小值的深度足以抵挡液滴作 Brown 运动的动能,则液珠可在此处聚集。但此时液滴间距离较大,聚集体结构松散,容易破坏和重新分散。液滴在此距离的聚集一般称絮凝。极小值处的深度与液珠直径成正比,对于小液珠(如 $d < 300\text{nm}$),因深度不够,不易发生絮凝。但一般乳状液,因颗粒较大,极易发生絮凝。制备微小乳状液,也是避免乳状液发生絮凝的一种手段。

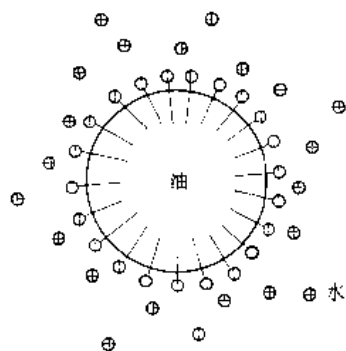


图 10 油水界面扩散双电层示意

⊖—带负电的表面活性剂离子;

⊕—带正电的反离子

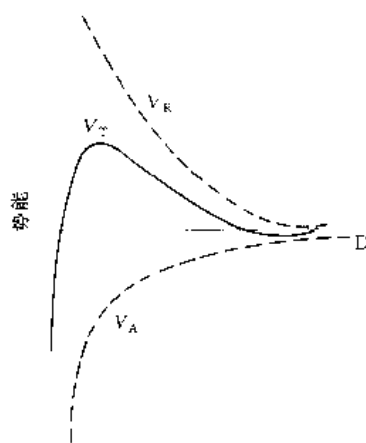


图 11 两液珠间相互作用势能与距离关系

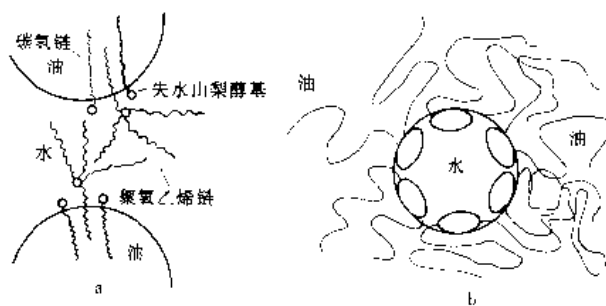


图 12 非离子 (a) 和高分子 (b) 表面活性剂在油水界面示意图

4.2.3. 影响稳定性的因素

(1) 界面张力 乳状液是油水界面很大的多相体系,体系总界面能较高,液珠有自发合并降低此界面能倾向。因而油水界面张力的降低有利于乳状液的稳定。降低界面张力的办法就是加表面活性剂,特别是用多种表面活性剂进行复配。如果界面张力降至 $10^{-2} \sim 10^{-3}\text{mN/m}$,则体系不但易乳化,而且也很稳定。但界面张力不是决定乳状液稳定性的主要因素。有些低碳醇能将油水界面张力降至很低,却不能形成稳定的乳状液。有些大分子的表面活性并不高,却能形成很稳定的乳状液。影响乳状液稳定性的关键因素是油水界面膜性质。

(2) 界面膜^[33~37] 两个纯的油水两相,无论如何激烈搅拌,也得不到较稳定的乳状液。原因是悬浮液珠在互相接近时,会在范氏引力作用下,毫无阻碍地合并。如果有乳化剂存在,则乳化时,它可在油水界面形成界面膜,此膜对液珠起保护作用。所以提高乳状液稳定性的关键是提高油水界面膜的强度。

用表面活性剂作乳化剂,界面膜的强度与表面活性

剂的浓度有关。浓度较低时,界面上吸附分子较少,界面的强度较差,乳状液不稳定。表面活性剂浓度增至临界胶团形成浓度(CMC),界面达饱和和吸附,表面活性剂在界面上排列较紧密,膜的强度较大,乳状液较稳定。表面活性剂不同,CMC不同,饱和吸附膜的强度亦不同。

一般吸附分子间相互作用较大者,形成界面膜强度也较大。用单一表面活性剂作乳化剂,如离子型表面活性剂,因极性基带电,同符号电荷相斥,表面活性剂分子在界面上不可能排得很紧密(见图10)。但加入某些油溶性极性有机物,由于它们也可以在界面上吸附(特别是在离子表面活性剂存在条件下),如图13,在带电的极性基离子间加入了不带电的极性基,降低了同离子间排斥作用,因此,混合界面膜上分子排得更紧,界面膜强度增加,乳状液更稳定。用非离子表面活性剂作乳化剂,例如Tween 40(聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯),由于它的极性基团上有3个亲水的聚氧乙烯链段,界面膜较松散。但若加入可溶于油的极性基团较小的Span 80(失水山梨醇单油酸酯)与其形成混合膜(见图12a),也同样有增加膜强度和提乳状液稳定性作用。离子表面活性剂水溶液吸附膜的研究亦证明,表面膜中如有脂肪醇、脂肪酸及脂肪胺等极性有机物同时存在,则表面张力下降,表面活性增加,表面膜强度(表现于表面粘度)增加。为提高乳状液的稳定性,工业上多采用混合乳化剂方法。常用乳化剂组合有:十二烷基硫酸钠与月桂醇,十六烷基硫酸钠与胆甾醇,脂肪酸皂(水溶性的)与脂肪酸。这类组合特点是其组成中有一部分是水溶性表面活性剂,另一部分是油溶性极性有机物,其分子中一般含有OH、 NH_2 、COOH等能与其他分子形成氢键的基团。也可用油溶性表面活性剂和水溶性表面活性剂复配,例如Tween型(水溶性)和Span型(油溶性)复配。这是两大类产品,改变二者比例,即可满足不同油在乳化时所需的HLB值。如果组合合适,可制备出极稳定的乳状液和微小乳状液^[33,24]。

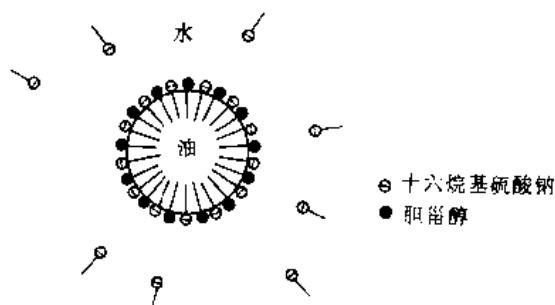


图13 油水界面混合膜示意图

(3) 界面上有液晶形成^[38~41] 用混合表面活性剂(如阴离子表面活性剂与脂肪醇)作乳化剂,如果表面活性剂与醇的比例及表面活性剂浓度和油与水的比例合

适,体系有液晶形成。用偏光显微镜可检出体系或液珠界面有液晶存在。理论计算表明,被多层液晶相包围的液珠间的范氏引力比仅有单分子层表面活性剂覆盖的液珠间范氏引力有明显下降,而粘性液晶层又可对液珠起保护作用,阻止它们互相接近和合并。因此,体系液晶的存在可大大提高乳状液的稳定性。

(4) 油相溶解度^[42,43] 对于O/W型乳状液,实验发现,乳状液的稳定性是随油相在水相中溶解度下降而增加的,液体石蜡在水中溶解度比石油醚小,用同样的表面活性剂作乳化剂,前者的乳状液比后者的稳定。乳状液是液珠大小不一的多相分散体系,分散相在连续相的溶解度与液珠大小有关,液珠越小,溶解度越大。对小液珠是饱和浓度,对大液珠则是过饱和浓度。因此,同处一连续相中的大小不一的液珠,必然会发生溶质从小液珠附近向大液珠附近扩散,并沉积于大液珠上的过程。此过程随着油相在水相中溶解度增加而加快,其结果是小液珠消失,大液珠长大。乳状液颗粒小时(如0.1 μm),此过程明显。遇此情况,可在油相中加入少量溶解度小的组分来抑制此扩散过程,以提高乳状液的稳定性。例如用石油醚作油相的乳状液,只要加入少量液体石蜡(如0.4%),即可增加其稳定性。

(5) 连续相粘度^[44,45] 连续相粘度增加,液珠在连续相中运动所受粘滞阻力增加,运动速度下降,因而乳状液分层、絮凝和合并速度均下降,稳定性增加。因此,在连续相中加入高分子增稠剂可提高乳状液稳定性。

5. 破乳

多数情况是要求制得稳定的乳状液,但也有不少情况是希望乳状液遭到破坏^[46]。例如,原油生产过程中和原油炼制时W/O乳状液的破坏,污水处理过程中油污的除去,萃取过程中有机相和水界面上乳化层的消除,羊毛洗涤废液的O/W型乳状液的破坏等。

乳状液是热力学不稳定体系,通过絮凝、分层、聚结,最终总会分成油水两层。但此过程一般不易很快完成,破乳是加速此过程在短时间内完成。乳状液稳定的关键因素是乳化剂在油水界面形成的保护膜的强度,破乳则相反,是降低此膜强度,使互相接近的液珠在范氏引力作用下能很快聚结合并。常用的破乳方法大致可分为物理方法和物理化学方法两类。

5.1. 物理方法

(1) 外加电场^[47] 工业上常用此法对W/O乳状液进行破坏,最常见的例子是原油乳状液的破坏。此法置乳状液于高压静电场(如2000V/cm)中,在电场作用下,液珠可变形,排列成行。当电场强度升到某临界值时,聚结过程可在瞬间完成。交流电场同样有破乳作用,其破乳效果不仅与场强有关,而且随频率变化,有一最佳频率,

在此频率破乳效果最好。

(2) 过滤 当乳状液通过多孔介质时,由于油和水对固体润湿性的差别,也可引起乳状液的破坏。例如,硅藻土、白土、玻璃丝、木屑等对水有较强作用,能被水优先润湿,可作破坏 W/O 乳状液的过滤材料。优先润湿油相材料(如非极性高分子),可作破坏 O/W 乳状液的过滤材料。

5.2. 物理化学方法

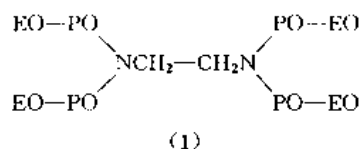
(1) 破坏乳化剂 以脂肪酸钠(或钾)作乳化剂的 O/W 型乳状液,加入无机酸(如盐酸),使皂变成无乳化作用的自由酸,或加入高价金属离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+}),使水溶性皂变成不溶于水的高价皂(如 Ca、Mg、Al 皂),均可达到破乳目的。但高价金属皂是 W/O 型乳化剂,因此,破乳过程中应避免 W/O 型乳状液出现。

(2) 加电解质 如果液珠带电,而且乳状液主要靠扩散双电层的排斥起稳定作用,则加入电解质后,扩散双电层变薄,势垒下降,液滴易互相接近、合并,乳状液易破坏。电解质的破乳作用符合 Shulze-Hardy 规则,与液珠电荷符号相反的高价离子有较好的破乳效果。

5.3. 破乳剂

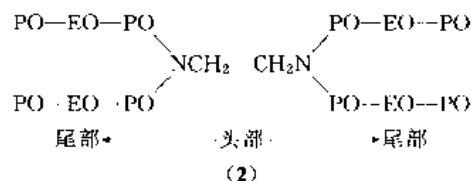
表面活性剂也可作破乳用,这时称它为破乳剂。用破乳剂破乳,不但用量少(如 10~100ppm),而且速度快,是工业上常用的方便方法。原油乳状液的破坏,毫无例外地均用此法。当然,它也是一种物理化学方法,但它应用广泛,故应对它进行较详细的讨论^[48~54]。

(1) 破乳剂的品种 市场上破乳剂的品种很多,但绝大多数其主体是环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,这是破乳剂在组成上的特点。不同品种的差别是:①引发剂不同。常用引发剂有乙二醇、甘油、乙二胺、四乙烯五胺和多乙烯多胺等。这些引发剂分子中均有活泼氢,在有活泼氢的位置才可接环氧乙烷和环氧丙烷链段,引发剂分子中活泼氢多,形成的破乳剂的支链便多。②聚合方式和组成不同。为了方便,现在以乙二胺为引发剂进行讨论。先在乙二胺分子上有活泼氢的位置上接环氧丙烷链段,然后接环氧乙烷链段,其结构见(1)。式中 EO 表示环氧乙烷链段,PO 表示环氧丙烷链段。



如果改变分子中环氧乙烷和环氧丙烷的比例,则这是一类破乳剂,其环氧乙烷含量一般为 15~30%。在此类破乳剂基础上再接环氧丙烷链段,则成另一类破乳剂,

其结构见(2)。



一般称引发剂与第一次接上去的环氧丙烷链段为头部,称最后接上去的环氧乙烷链段或环氧丙烷链段为尾部。分子中环氧乙烷和环氧丙烷含量不同,其破乳效果不同。若分子组成不变,改变环氧丙烷在头部和尾部的比例,其破乳效果亦不同,因此,此类破乳剂的品种很多。

另外,应用特殊催化剂,将环氧乙烷和环氧丙烷同时加入进行无规共聚,可得高效破乳剂。此类破乳剂分子量太大,不宜工业上应用,但实验室应用方便。

(2) 破乳剂的界面性质 一般认为,破乳剂要有较好的破乳效果,必须①其界面活性高于或相当于原乳状液中成膜物质的界面活性,能在油水界面上吸附,部分置换原已在界面上吸附的成膜物质;②破乳剂与乳状液中原成膜物质形成混合膜的强度低于原界面膜的强度,而且强度越低,破乳效果越好。

破乳剂在原油生产中 W/O 乳状液的破坏用得最多。原油水界面张力一般为 20~30mN/m,而破乳剂在破乳使用的浓度范围,其油水界面张力均小于此值,亦即它们的界面活性比原油中成膜物质的高。根据 Gibbs 吸附公式,破乳剂加入原油乳状液后,其在原油水界面上的吸附量应比原成膜物质的大,因而可以部分或大部分置换已在油水界面上的原成膜物质。但此只是破乳剂有无破乳效果的必要条件。在破乳过程中,水珠能否聚结合并,关键是破乳剂分子与原油中成膜物质形成的混合膜的强度。而膜的强度主要取决于破乳剂分子在油水界面上的状态。表面活性剂在油水界面吸附时,分子中亲水基团伸入水相,亲油基团伸入油相。仍以乙二胺为引发剂所制得的破乳剂为例,它的亲水基团(环氧乙烷链段)应伸入水相,亲油基团(环氧丙烷链段)应伸入油相,而且每个分子上有 4 个支链,这类分子无法在界面上与原成膜物质排列紧密,故膜的强度很弱,有较好的破乳效果。

由环氧乙烷和环氧丙烷无规共聚制得的破乳剂,虽然分子量很大,但因是无规共聚,可以认为分子是由很多较短的环氧乙烷链段和环氧丙烷链段组成,因而亲水部分伸入水相,亲油部分伸入油相均不可能很深,整个分子基本上是平躺在油水界面上,液滴接近时,空间阻碍很小,故破乳效果较好。

6. 多重乳状液^[55~57]

6.1. 概述

多重乳状液(multiple emulsions)与乳状液相似,也

有 W/O/W (水包油, 油珠再包水) 和 O/W/O (油包水, 水珠再包油) 两种类型, 它是分散相中还包有连续相小液珠的分散体系 (见图 14)。此类乳状液在药物和用液膜分离技术提取稀有金属方面, 有广阔的应用前景。

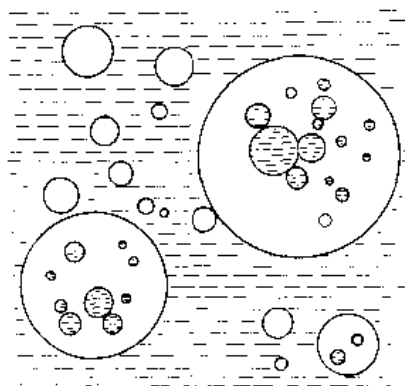


图 14 多重乳状液

6.2. 制备^[33]

先用亲油 (或亲水) 乳化剂制备 W/O (或 O/W) 乳状液 (称第一乳状液), 然后再用亲水 (或亲油) 乳化剂, 将第一乳状液加入水相 (或油相) 进行第二次乳化即可得 W/O/W (或 O/W/O) 型多重乳状液。第二次乳化时, 一般用机械搅动, 而且要根据实际需要控制搅拌速度, 剧烈搅动会使分散相中液珠穿过液膜进入连续相而引起第一乳状液的破坏。目前, 研究和应用较多的是 W/O/W 型多重乳状液。要制备较稳定的此类乳状液, 关键是两类表面活性剂的选择及它们在相应相的浓度。在制备过程中, 或在乳状液的存放期间, 油相中小水珠极易穿过油膜与外相水合并。为了抑制此过程, 亲油性表面活性剂在油相浓度应远比亲水性表面活性剂在水相浓度大 (如大 10 倍)。如果油相中表面活性剂的浓度不变, 增加连续水相中表面活性剂浓度, 则乳状液稳定性下降, 原因是随着外水相表面活性剂浓度增加, 油相中亲油表面活性剂向外水相扩散, 在外水相中加溶, 因而减少了油相中表面活性剂浓度。

7. 微乳状液

7.1. 概述

微乳状液 (microemulsions) 是一种液体以液珠形式分散在另一液体中的分散体系, 它可自发形成, 是热力学稳定体系。由于液珠极小, 体系呈透明或半透明状态。和乳状液一样, 也有 O/W 和 W/O 两种类型。它的特点是使不相混溶的油水两相在表面活性剂 (大多数情况还需

助表面活性剂) 存在条件下, 形成稳定均匀的混合物。因而在工业、农业、医药等方面得到了广泛的应用, 是重要的分散体系。

微乳状液是一种介于一般乳状液与胶团溶液之间的分散体系。在乳状液中, 增加表面活性剂用量和加入助表面活性剂, 则可形成微乳状液; 在胶团溶液中, 适当调整表面活性剂的亲水亲油性亦可形成微乳状液。为了便于比较, 表 6 中列出了这 3 个体系的一些基本性质。从表中可以看到微乳状液的质点大小刚好介于乳状液和胶团溶液之间, 但其他性质, 则微乳状液与胶团溶液更接近。

表 6 乳状液、微乳状液及胶团溶液的性质比较

性 质	体 系		
	乳状液	微乳状液	胶团溶液
分散度	粗分散体系, 质点 $> 0.1\mu\text{m}$, 显微镜可见, 有时甚至肉眼可见, 一般大小不均匀	质点大小大致在 $0.01 \sim 0.1\mu\text{m}$, 显微镜不可见, 一般质点大小均匀	胶团大小一般 $< 0.01\mu\text{m}$, 显微镜不可见
质点形状	一般为球形	球状	溶液稀时为球状, 浓时可呈各种形状
透明性	不透明	半透明至透明	一般透明
稳定性	不稳定, 用离心机易于分层	稳定, 用离心机亦不能使之分层	稳定, 不分层
表面活性剂用量	可少用, 不一定加辅助表面活性剂	用量多, 需加辅助表面活性剂	超过 CMC 所需量即可, 但加溶油或水之量多时须多加
与油、水的混溶性	O/W 型与油不混溶, W/O 型与水不混溶	与油、水在一定范围内可混溶	未达加溶饱和量时, 可溶解油或水

7.2. 微乳状液形成理论

关于微乳状液的形成机制, 现有混合膜、加溶作用和热力学 3 种理论。热力学理论是从热力学角度计算微乳状液形成过程自由能的改变 (ΔG) 去讨论微乳状液形成条件, 但此理论数学处理非常复杂, 难于实际应用。此处只讨论前二种理论。

7.2.1. 混合膜理论^[59~61]

此理论认为微乳状液和乳状液一样,也是多相体系,有相界面。微乳状液能否形成决定于表面活性剂和助表面活性剂在油水界面上形成混合膜的性质。Schulman 提出的具体条件是:

$$\gamma_i = \gamma_{O/W} - \pi < 0 \quad (5)$$

式中 $\gamma_i, \gamma_{O/W}$ ——加了和未加表面活性剂和助表面活性剂时的油水界面张力;

π ——界面压。

$\gamma_i < 0$, 则界面增加时,体系自由能下降,因而微乳状液可自发形成。但 $\gamma_i < 0$ 是暂时的,负界面张力不可能稳定存在,体系欲趋平衡,必扩大界面(即液滴变小), γ_i 逐渐上升。微乳形成后, $\gamma_i = 0$,故微乳状液是热力学稳定体系。助表面活性剂的作用是与表面活性剂在界面上形成混合膜,使 γ_i 变负。

7.2.2. 加溶作用理论^[62~64]

此理论以 Shinoda 和 Friberg 为代表,他们作了大量的离子型表面活性剂(还要加助表面活性剂)-油-水相图和非离子表面活性剂-油-水相图,从这些相图中发现:胶团、加溶(加溶油)胶团和 O/W 型微乳状液属同一单相区;反胶团、加溶(加溶水)胶团和 W/O 型微乳状液也属同一单相区。它们之间的过渡,在性质上无突然的变化。因此认为微乳状液是在特殊条件下胀大了的胶团,胶团、反胶团、加溶胶团是热力学稳定体系,故微乳状液亦是热力学稳定体系。他们并通过大量实验结果总结出其特殊条件是:表面活性剂的亲水亲油性接近平衡。如果一个表面活性剂的亲水亲油性接近平衡又略亲水,则可形成 O/W 型微乳状液。反之,形成 W/O 型微乳状液。非离子表面活性剂的亲水亲油性对温度非常敏感,可用温度来调节,因而用单一非离子表面活性剂可形成微乳。但离子表面活性剂对温度不敏感,调节它的亲水亲油性要用助表面活性剂。这就是一般用单一离子型表面活性剂不能形成微乳状液的原因。

7.3. 微乳状液配方^[65~70]

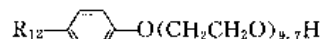
与乳状液不同,微乳状液是热力学稳定体系,它的性质只决定于配方,与制备它的过程无关。而配方的关键是表面活性剂的选择。

7.3.1. 非离子表面活性剂的选择

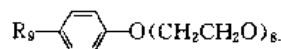
(1) 分子中环氧乙烷的物质的量 前已指出,非离子表面活性剂的亲水亲油性可用改变温度来调节,但由于某种实际需要,体系温度不能任意改变时,改变表面活性剂分子中环氧乙烷的物质的量也可达到同样效果。如

亲水性太强,可降低分子中物质的量。

(2) 亲水亲油基团的大小 维持非离子表面活性剂的 HLB 值,同时增加分子中非极性基团和极性基团的大小,则加溶量增加,易形成微乳状液。例如,



与



的亲水亲油性基本相同,但前者形成微乳状液的范围(指体系组成变化范围)比后者的宽。聚酯型非离子表面活性剂与带有一个大极性基的油溶性表面活性剂混合使用,亦可提高形成 W/O 型微乳状液的能力。例如 $R_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7.4}\text{H}$ 与蔗糖十四酸酯或 Span 20 混合使用,即有此种作用。

7.3.2. 离子型表面活性剂的选择和复配

(1) 加助表面活性剂 前面已指出过,改变离子型表面活性剂亲水亲油性的方法是加助表面活性剂。助表面活性剂一般是中等碳链长度的极性有机物,最常用的是 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{10}$ 的醇。

(2) 改变反离子的类型 如果表面活性剂的亲水性太强,如 $\text{R}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$, 虽加 R_8OH , 也较难形成微乳状液。若用 Mg^{2+} 取代 Na^+ , 则因 $\text{R}_{12}\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{Mg}$ 的亲水性要弱得多,因而油在水中的加溶量增加,如果在 R_8OH 分子中加入一个环氧乙烷分子以降低其亲油性,则由 $\text{R}_{12}\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{Mg}$ 和 $\text{R}_8\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 组成的混合表面活性剂更易形成 O/W 型微乳状液。

(3) 非极性基的支链化^[71,72] 非极性基的支链化也可以使表面活性剂的亲水亲油性接近平衡。例如 AOT (琥珀酸二异辛酯磺酸钠),它虽是离子型表面活性剂,但不需加助表面活性剂即可形成微乳状液。

8. 应用

8.1. 农药乳油

农业上,要杀害虫,抑制病菌繁殖,所需农药的用量是极少的。如溴氰菊酯,一般 1 亩田只需 10g 左右。但要把如此少量的药剂均匀地喷洒在如此广阔的面积的全部农作物上,不通过载体是无法实现的。水是最便宜的载体,因此,可通过 O/W 型乳状液将农药喷洒在农作物上。先将农药、乳化剂和溶剂配制成均相透明液体(即农药乳油),使用时,按照所需农药用量,用水稀释即可自发乳化成 O/W 型乳状液。乳化剂要能溶于油相(农药溶剂),又是 O/W 型乳化剂(仍是亲水的)。一般是阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂复配使用。农药用阴离子表面活性剂主要是直链或支链(四聚丙烯)烷基磺酸钙。但非离子表面活性剂的品种较多,如烷基酚甲醛缩合物聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯醚、

烷基酚聚氧乙烯醚、三丁基酚聚醚、Tween 类等。能否自发乳化和乳化后乳状液液珠大小,还与乳化剂在油相中的浓度有关,浓度大,易自发乳化,而且液珠也较小。

一般乳化剂在油相中浓度为 5~10%。农药乳状液的油相是有机溶剂,常用的有二甲苯、甲苯、苯及煤油,有时也采用丙酮、环己酮、丁醇和乙腈。选用何种溶剂主要决定于农药在溶剂中的溶解度和农药、乳化剂、溶剂能否形成均相透明溶液。溶解度大,则农药在溶剂中浓度便大。这样,不但可节省溶剂用量,降低成本,而且也减少了溶剂对环境的污染。

8.2. 化纤油剂

化纤生产与加工过程中,起调节纤维的摩擦特性,防止或消除静电积累,赋予纤维平滑柔软等特性的化纤油剂,在应用时,也多以乳状液的形式出现。特别是长纤维的油剂,更是这样。纤维类型不同,加工过程不同,所需油剂品种亦不同。因此,化纤油剂品种极多。但从乳状液的角度考虑,它们均是可乳化油,即在应用时均能自发乳化形成 O/W 型乳状液。作为化纤用乳状液,在乳化剂和油相的选择上要满足纤维在加工过程中的特殊要求。因此,在纤维油剂配方中必须有平滑剂(减少摩擦,起润滑作用)、抗静电剂、集束剂、柔软剂和防锈剂等。平滑剂是乳状液的油相,常用的有工业白油、癸二酸二辛酯、新戊基多元醇酯等。除平滑剂外,其他各种均是表面活性剂。而表面活性剂一般具有多种功能,不需每一功能必用一剂。因此,在油剂制备中,关键是科学地选用不同类型和不同性能的表面活性剂进行复配。油剂中常用表面活性剂有:

(1) 烷基磷酸酯 有单酯、双酯和烷基醚磷酸酯,它们的主要作用是抗静电,但也有平滑和防锈作用。

(2) 高级脂肪酸三乙醇胺和蓖麻油硫酸酯钠 它们对纤维有较好的渗透性,常用作集束剂,也有良好的乳化效果。

(3) 脂肪醇聚氧乙烯醚和脂肪酸聚氧乙烯酯 由于碳链长度不同($C_{12}\sim C_{18}$)和亲水基中环氧乙烷的摩尔数不同(3~20),这是两大类产品,可根据具体要求,选择合适品种。一般它们具有良好的集束性,与其他表面活性剂极易相溶,也可作乳化剂用。

(4) 失水山梨醇脂肪酸酯(Span 型)及其聚氧乙烯衍生物(Tween 型) Span 型可使纤维具有良好的平滑性,Tween 型水溶性好,有一定的抗静电作用,二者复配是较好的乳化剂。

(5) 阳离子型表面活性剂 它对纤维吸附性强,有良好的抗静电作用,可增加纤维平滑性和柔软性,可作合成纤维的柔软剂。

(6) 调整剂 有高级脂肪醇、高级脂肪酸和多元醇酯类,这是一类亲水性极弱的物质,它们不但可使油剂组

分互溶成透明体系,而且在油剂乳化后,还可提高乳状液的稳定性。

8.3. 化妆品

化妆品是人们极为熟悉的一类产品,随着人们生活水平不断提高,人们对它性能的要求亦愈高。因此,其成分也愈趋复杂。化妆品主要是以乳状液形式存在,O/W 和 W/O 两种类型均有。作为乳状液,它的油相是白油、液体石蜡、凡士林、石蜡、蜂蜡和一些能溶于油相的药物和营养成分等。作为化妆品的乳化剂,它应无毒无刺激,对皮肤不过敏,而且还应有滋润皮肤、增加皮肤光泽和弹性作用。因此,它只能是多种表面活性剂和助表面活性剂的复配。常用表面活性剂有油酸或硬脂酸三乙醇胺、硬脂酸钾、硬脂酸甘油单酯、硬脂酸聚氧乙烯酯、十四酸和十六酸异丙酯、脂肪酸蔗糖酯、羊毛脂及其衍生物、十六碳醇和十八碳醇等。为了保持皮肤湿润,丙二醇、甘油也是常用成分。对于化妆品,乳状液的稳定性要求很高,而且要耐热和耐寒。因此,乳化剂浓度一般均较大。化妆品常分乳膏(霜)和乳液两类。前者是膏状,不流动;后者是可流动的乳状液。对于 O/W 型乳状液,膏体和乳液在配方上的主要差别是亲水表面活性剂(如油酸和硬脂酸三乙醇胺)与助表面活性剂(如油酸、硬脂酸、十六碳醇)的比例。以油酸三乙醇胺和油酸为例,在化妆品制备过程中,油酸溶于油相,三乙醇胺溶于水相,乳化时,二者在油水界面反应形成油酸三乙醇胺。按摩尔比,油酸是过量的,未反应完的油酸起助表面活性剂的作用。油酸过量较少时是乳液,油酸过量较多时是膏体。

8.4. 金属切削冷却润滑液

机械加工过程不可缺少的起冷却润滑作用的液体大多数也是 O/W 型乳状液。机械制造是一个大行业,故此类产品用量很大。这类乳状液也是将乳化剂溶于油相成可乳化油,使用时,用 10~20 倍水稀释即可自发形成。这种乳状液要与金属表面直接接触,因此,不能腐蚀金属,应具有防锈作用。乳状液的油相是能起润滑作用的机油,乳化剂除有乳化作用外,还应能在水与金属的界面上吸附,形成紧密单分子膜,把水与金属表面隔开,防止金属腐蚀。因此,乳化剂也应是防锈剂。在金属切削冷却润滑液中常用的离子型表面活性剂有:石油磺酸钠、重烷基苯磺酸钠、硬脂酸钾、油酸钾、油酸或硬脂酸三乙醇胺、石油磺酸钡、环烷酸锌等,非离子型表面活性剂有:Span 和 Tween 型、烷基酚聚氧乙烯醚、烷基醇聚氧乙烯醚等。对含水量高达 90% 以上的金属切削用乳状液,较难解决的是它的防锈性,这是研究这类乳状液配方时的重点。

8.5. 医药

药物也常以乳状液形式,通过口服或注射送入病人

体内。例如,肌肉注射可用 W/O 型乳状液,静脉注射可用 O/W 型乳状液。特别是对一些不溶于水或在水中不稳定的药物,可将它们溶于油中,然后制成 O/W 型乳剂。药物从油水界面向水相慢慢扩散,这样可提高药效和延长药物作用时间。溶于水的药剂可制成 W/O 型乳剂或 W/O/W 多重乳状液乳剂。实验发现,多重乳状液比一般乳状液的药效更好。作为药剂,能用的乳化剂有 Span 型、Tween 型、Pluronic (环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物)、脂肪酸聚氧乙烯酯和各种磷脂。如大豆磷脂和卵磷脂便是常用的乳化剂。油相是经过特殊精制的植物油,如大豆油、芝麻油和红花油等,这些也是人体所需的营养成分。

人造血浆也是 O/W 型乳状液,它的油相是能够溶解 O_2 和 CO_2 的全氟油(碳氢化合物中碳原子上氢完全被氟取代),但现在仍处研究阶段。

乳状液虽早在医药上有应用,但由于它固有的不稳定性,目前应用仍不广泛。

8.6. 石油工业

(1) 原油破乳 原油与地层水的混合液经过油嘴和集输管道时易形成 W/O 型乳状液。因此,原油需要破乳、脱水才能成为商品原油。

原油中含有胶质、沥青质、环烷酸等天然乳化剂,它们可在油水界面形成牢固的保护膜,乳状液很稳定。破坏此类乳状液方法是加破乳剂。市场上破乳剂的品种很多,而且各有特点。因此,如何根据原油性质和破乳条件(破乳温度)选择合适的破乳剂是非常重要的问题。

破乳剂的破乳效果是指:①脱水速度(即油水分层速度;②脱出的水相不含油污(即水色清亮)。关于破乳效果与原油组成(指沥青质和胶质的含量)、破乳剂组成(指分子中环氧乙烷和环氧丙烷的含量)及破乳剂分子结构(指环氧乙烷链段和环氧丙烷链段在分子中的分布)的关系,已有一些经验规律。对胶质、沥青质较高的原油,乳状液稳定,破乳困难,破乳温度较高,但脱出的水相含油污极少,水色较清。对于这类原油,一般选用分子中环氧乙烷含量较高,环氧乙烷链段在分子的尾部的较好。因为这类破乳剂有较强的脱水能力。对胶质、沥青质含量较低的原油,乳状液较易破坏,破乳温度较低,但脱出的水相油污含量较大,水色混浊。对这类原油的破乳,一般选用环氧乙烷含量较低,环氧丙烷链段在分子尾部,而且在尾部的环氧丙烷链段长度比在头部的大的破乳剂较好,这类破乳剂清除水相中油污的能力较强。如果用脱水能力强的破乳剂与这类破乳剂复配,则会得到更好的破乳效果。

(2) 提高原油采收率 在原油生产中,一般只能采出地质储量的 35~40%,也就是说,还有大部原油仍在地下。因此,提高原油的采收率是石油生产中极重要的课

题。提高采收率的方法很多,但其中较重要的一种便是微乳状液驱油。微乳状液能和水或油混溶,消除了油水间的界面张力,驱油效果较好。应用时,先将微乳状液注入油层,形成段塞(见图 15),然后再以水推动此段塞,以驱出残留原油。由于微乳状液与水的粘度相差较大,若在微乳状液与水之间设置一段缓冲液(如部分水解的聚丙烯酰胺水溶液),则其驱油效果更好。



图 15 微乳状液驱油

8.7. 塑料、橡胶、涂料和粘合剂等领域^[73,74]

乳液聚合是高分子合成中一种重要的聚合方法。例如,塑料工业中的聚苯乙烯、聚氯乙烯、ABS (丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的共聚物);橡胶工业中的氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶;涂料工业中的乙丙乳胶漆(醋酸乙烯、丙烯酸酯共聚物)、苯丙乳胶漆(苯乙烯、丙烯酸酯共聚物)、醋顺乳液(醋酸乙烯、顺丁烯二酸酯共聚物);粘合剂中的聚醋酸乙烯酯乳液,还有皮革、织物、纸张的处理剂等,均可用乳液聚合方法制备。因此,乳状液在这些领域也有较广泛的应用。

乳液在聚合反应开始前,体系为 O/W 型乳状液,单体主要以乳液液珠形式存在,少量在表面活性剂形成的胶团中加溶,微量以分子状态分散于水相中(见图 16a)。加入水溶性引发剂后,自由(游离)基在水相中产生,并向胶团中扩散,聚合反应主要在胶团中进行(见图 16b)。胶团处的单体浓度下降。乳状液液珠是单体的储库,单体不断从液珠通过水相向原胶团处扩散,使聚合反应继续进行。最后,单体液珠消失,高分子微粒形成,原保护单体液珠的乳化剂现已成高分子微粒分散在水相中的分散剂(见图 16c)。因此,乳液聚合所用表面活性剂应具有较好的乳化作用(对单体)和分散作用(对聚合物)。阴离子、阳离子、两性和非离子表面活性剂均可用于乳液聚合,但最常用的是阴离子和非离子表面活性剂的复配。有些情况(如要求乳胶粒子带正电荷)也用阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂复配。

乳液聚合所制的聚合物乳液,有的可直接应用,如水乳胶漆、粘结剂和织物处理剂乳液等,有的尚需进一步处理,如橡胶,要加盐($NaCl$ 或 $CaCl_2$),使乳胶粒子凝聚,然后水洗、脱水、干燥,最后压块成为产品。

乳液聚合以水为介质,粘度小,散热快,聚合反应平稳,所得产物分子量大,且成本低而又安全。因此,乳液聚合已成为制备高分子材料的重要方法。

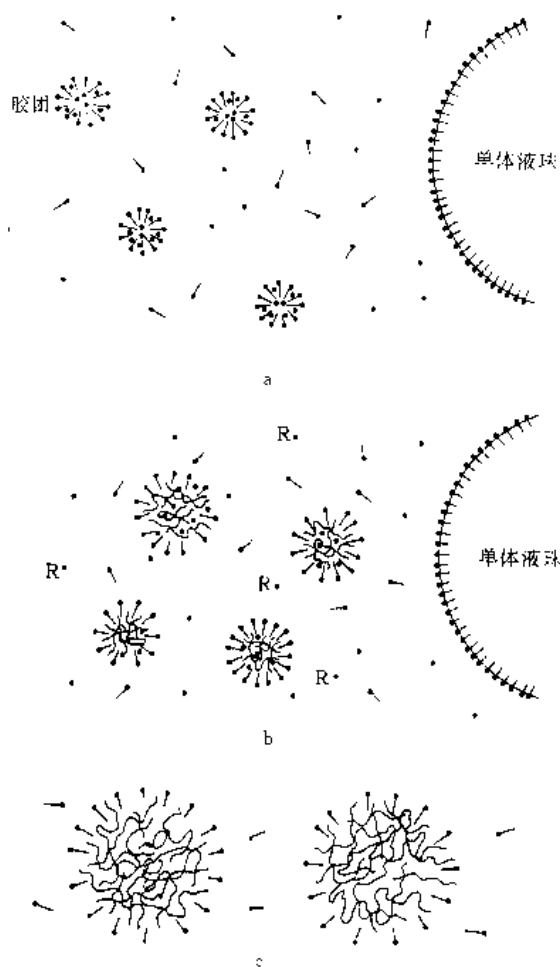


图16 乳液聚合示意图

- a. 聚合尚未开始;
b. 聚合正在进行; c. 聚合已经完成
— 表面活性剂; · 单体; R· 自由基;
~~~~~ 聚合物分子

## 8.8. 其他应用

食品工业中人造黄油、冰淇淋的制备,液膜分离技术中用 W/O/W 多重乳状液提取稀有金属,多重乳状液用于微胶囊的制备<sup>[75,76]</sup>,微乳状液用于超细粉的制备<sup>[17]</sup>,涂料工业中的乳化油漆,矿山开发中的乳化炸药,煤矿开采中液压支架用 O/W 型乳状液,道路建设中的沥青乳状液,燃料油中柴油和汽油的加水乳化以及将它们制备成 W/O 型微乳状液<sup>[78]</sup>等。

## 参考文献

- [1] A. W. 亚当森著,顾惕人译,《表面的物理化学》,下册,519页,科学出版社,北京,1985年。  
[2] 陈宗洪、戴国光编,《胶体化学》,323页,高等教育出版社,北京,1984年。

- [3] Tambe, D. E., Sharma, M. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **157** (1), 244 (1993); **171** (2), 456 (1995).  
[4] 周祖康等编著,《胶体化学基础》,298页,北京大学出版社,北京,1987年。  
[5] Griffin, W. C., *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949), **5**, 249 (1954).  
[6] Davies, J. T., Rideal, E. K., "Interfacial Phenomena", p. 371, Academic, New York, 1961.  
[7] 周祖康等编著,《胶体化学基础》,308页,北京大学出版社,北京,1987年。  
[8] Shinoda, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **24** (1), 4 (1967).  
[9] Marszall, L., in Schick, M. J. (ed.), "Nonionic Surfactants", p. 493, Marcel Dekker, New York, 1987.  
[10] Shinoda, K. et al., *J. Phys. Chem.*, **68** (12), 3485 (1964).  
[11] Shinoda, K. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **42** (2), 381 (1973).  
[12] Harusawa, F. et al., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **33**, 115 (1982).  
[13] Shinoda, K. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **32** (4), 642 (1970).  
[14] Schott, H., *J. Colloid Interface Sci.*, **43** (1), 150 (1973).  
[15] Deguchi, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **50** (2), 223 (1975).  
[16] Shinoda, K. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **25** (3), 429 (1967).  
[17] Moilliet, J. L. et al., "Surface Activity", 2nd ed., p. 251, E & F. N. Spon, London, 1961.  
[18] Lee, G. W. J. et al., *Colloids and Surfaces*, **5** (2), 105, 117, 129 (1982).  
[19] Iranloye, T. A. et al., *J. Dispersion Sci. Tech.*, **4** (2), 109 (1983).  
[20] El-Aasser, M. S. et al., *Colloids and Surfaces*, **12** (1), 79 (1984); **29** (1), 103 (1988).  
[21] Brouwer, W. M. et al., *Colloids and Surface*, **21** (1), 69 (1986).  
[22] 戴乐蓉等,物理化学报, **10** (3), 285 (1994).  
[23] 李外郎等,精细化工, **9** (5~6), 72 (1992).  
[24] 李外郎等,油田化学, **9** (4), 352 (1992).  
[25] 李外郎等,北京大学学报(自然科学版), **31** (2), 153 (1995).  
[26] Shinoda, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **30** (2), 258 (1969).  
[27] Friberg, S. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **66** (2), 367 (1978).  
[28] Sagitani, H., in Friberg, S., Lindman, B. (eds), "Organized Solutions", p. 259, Marcel Dekker, New York, 1992.  
[29] Sagitani, H., *J. Dispersion Sci. Tech.*, **9**, 115 (1988).

- [30] P. C. Hiemenz 著, 周祖康、马季铭译, 《胶体与表面化学原理》, 98 页, 北京大学出版社, 北京, 1986 年。
- [31] David, B. et al., in Schick, M. J. (ed.), "Nonionic Surfactants", p. 624, Marcel Dekker, New York, 1987.
- [32] 周祖康等, 《胶体化学基础》, 271 页, 284 页, 北京大学出版社, 北京, 1987 年。
- [33] Pithayanukul, P. et al., *J. Colloid Interfaces Sci.*, **89** (2), 494 (1982).
- [34] Blakey, B. C. et al., *Disc. Faraday Soc.*, **18**, 268 (1954).
- [35] Elworthy, P. H. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **35** (1), 34 (1971).
- [36] Lack, C. D. et al., in Shah, D. O. (ed.), "Macro- and Microemulsions", p. 345, ACS, Washington, 1985.
- [37] Byod, J. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **41** (2), 359 (1972).
- [38] Friberg, S. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **29** (1), 155 (1969).
- [39] Ruben, C. et al., *J. Dispersion Sci, Tech.*, **6**, 383 (1985).
- [40] Friberg, S. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **55** (3), 614 (1976).
- [41] Larsson, K., in Friberg, S. et al. (eds), "Organized Solutions", p. 249, Marcel Dekker, New York, 1992.
- [42] Kabalnov, A. S. et al., *Colloids and Surfaces*, **24** (1), 19 (1987).
- [43] Alexey, S. et al., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **42**, 149 (1992).
- [44] Dickinson, E. et al., *Food Hydrocolloids*, **8**, 481 (1994).
- [45] Cao, Y. et al., *Food Hydrocolloids*, **5**, 443 (1991).
- [46] Lissant, K. J., "Demulsification", p. 63, p. 93, p. 105, Marcel Dekker, New York, 1983.
- [47] Kriechbaumer, A. et al., in Shah, D. O. (ed.), "Macro- and Microemulsions", p. 381, ACS, Washington, 1985.
- [48] Tambe, D. E. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **147** (1), 137 (1991); **166** (2), 363 (1994); **171** (2), 463 (1995).
- [49] Krawczyk, M. A. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 367 (1991).
- [50] 张岳山等, 油田地面工程, **1** (1), 45 (1982).
- [51] 李外郎等, 油田地面工程, **1** (4), 47 (1982).
- [52] 李外郎等, 油田化学, **2** (2), 103 (1985).
- [53] 方晓烈等, 油田化学, **6** (3), 221 (1989).
- [54] 周小兵等, 油田化学, **9** (1), 26 (1992).
- [55] Matsumoto, S., in Shah, D. O. (ed.), "Macro- and Microemulsions", p. 415, ACS, Washington, 1985.
- [56] Matsumoto, S., in Schick, M. J. (ed.), "Nonionic Surfactants", p. 549, Marcel Dekker, New York, 1987.
- [57] Sheppard, E. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **62** (3), 564 (1977).
- [58] Matsumoto, S. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **57** (2), 353 (1976).
- [59] Schulman, J. H. et al., *J. Phys. Chem.*, **63** (10), 1677 (1959).
- [60] Stoeckenius, W. et al., *Kolloid Z.*, **169**, 170 (1960).
- [61] Prince, L. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **23** (2), 165 (1967).
- [62] Shinoda, K. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **26** (1), 70 (1968).
- [63] Ahmad, S. I. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **47** (1), 32 (1974).
- [64] Rance, D. G. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **60** (1), 267 (1977).
- [65] 李外郎, 精细化工, **4** (1), 14 (1987).
- [66] Shinoda, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **42** (2), 381 (1973).
- [67] Bansal, V. K. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **75** (2), 462 (1980).
- [68] Bisal, S. R. et al., *J. Phys. Chem.*, **94** (1), 350 (1990).
- [69] Ray, S. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **173** (1), 28 (1995).
- [70] Garti, N. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **169** (2), 428 (1995).
- [71] Kunied, H., *J. Colloid Interface Sci.*, **75** (2), 601 (1980).
- [72] Khoshkbarchi, M. K. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **170** (2), 562 (1995).
- [73] 胡金生等编, 《乳液聚合》, 417 页, 化学工业出版社, 北京, 1987 年。
- [74] 刘国杰等编著, 《涂料应用科学与工艺学》, 478 页, 中国轻工业出版社, 北京, 1994 年。
- [75] Alex, R. et al., *J. Microencapsulation*, **7**, 347 (1990).
- [76] Nihant, N. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **173** (1), 55 (1995).
- [77] Lopez-Quintela, M. A. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **158** (2), 446 (1993).
- [78] Andheria, A. P. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **171** (1), 211 (1995).

## 基本参考文献

1. Becher, P. (ed.), "Encyclopedia of Emulsion Technology", vol. 1, vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1983 & 1985.
2. P. 贝歇尔著, 北京大学化学系胶体化学教研室译, 《乳状液的理论与实践》, 科学出版社, 北京, 1978 年。
3. Hunter, R. J., "Foundations of Colloid Science", vol. 2,

- Clarendon Press, Oxford, 1989.
4. 赵国玺编著,《表面活性剂物理化学》,修订版,北京大学出版社,北京,1991 年。
  5. 顾惕人等编著,《表面化学》,科学出版社,北京,1994 年。
  6. 刘程主编,《表面活性剂应用手册》,化学工业出版社,北京,1992 年。

ruanyinliao

## 软 饮 料 Soft Drinks

邵长富 天津津美饮料有限公司

社 钟 中国食品发酵工业研究所

赵晋府 天津轻工业学院食品工程系

|                       |     |                           |     |
|-----------------------|-----|---------------------------|-----|
| <b>1. 总论</b> .....    | 714 | <b>2.4.2. 灌装方式</b> .....  | 734 |
| 1.1. 概述.....          | 714 | <b>2.4.3. 灌装生产线</b> ..... | 734 |
| 1.2. 分类.....          | 714 | <b>2.5. 标准及品质控制</b> ..... | 734 |
| 1.3. 一般基料及配料.....     | 714 | 2.5.1. 产品标准.....          | 734 |
| 1.3.1. 水.....         | 714 | 2.5.2. 品质控制.....          | 735 |
| 1.3.2. 植物原料.....      | 715 | <b>3. 果汁及果汁饮料</b> .....   | 736 |
| 1.3.3. 配料.....        | 719 | 3.1. 概述.....              | 736 |
| 1.4. 包装容器和材料.....     | 725 | 3.2. 分类.....              | 736 |
| 1.4.1. 金属容器和材料.....   | 725 | 3.3. 生产工艺.....            | 737 |
| 1.4.2. 玻璃容器和材料.....   | 725 | 3.3.1. 原料的选择和洗涤.....      | 737 |
| 1.4.3. 塑料容器和材料.....   | 725 | 3.3.2. 榨汁和浸提.....         | 737 |
| 1.4.4. 复合薄膜容器和材料..... | 726 | 3.3.3. 澄清和过滤.....         | 737 |
| 1.4.5. 纸质容器和材料.....   | 726 | 3.3.4. 均质与脱气.....         | 739 |
| 1.5. 通用单元工艺设备.....    | 726 | 3.3.5. 果汁的糖酸调整和混合.....    | 739 |
| 1.5.1. 水处理设备.....     | 726 | 3.3.6. 果汁的浓缩.....         | 740 |
| 1.5.2. 果菜汁萃取设备.....   | 727 | 3.3.7. 杀菌和灌装.....         | 740 |
| 1.5.3. 分离设备.....      | 728 | 3.3.8. 果汁饮料的生产工艺.....     | 740 |
| 1.5.4. 混合机和均质机.....   | 729 | <b>4. 蔬菜汁饮料</b> .....     | 740 |
| 1.5.5. 热交换器.....      | 729 | 4.1. 概述.....              | 740 |
| 1.5.6. 灌装系统.....      | 729 | 4.2. 分类.....              | 741 |
| 1.5.7. 杀菌机.....       | 731 | 4.2.1. 中国国家标准分类.....      | 741 |
| 1.5.8. 贴标机和印码机.....   | 731 | 4.2.2. 以加工工艺区分的分类.....    | 741 |
| 1.5.9. 卸、装箱机.....     | 732 | 4.3. 生产工艺.....            | 742 |
| <b>2. 碳酸饮料</b> .....  | 732 | 4.3.1. 番茄汁.....           | 742 |
| 2.1. 概述.....          | 732 | 4.3.2. 其他蔬菜汁.....         | 742 |
| 2.1.1. 起源与现状.....     | 732 | <b>5. 含乳饮料</b> .....      | 743 |
| 2.1.2. 定义与特性.....     | 732 | 5.1. 概述.....              | 743 |
| 2.2. 分类.....          | 732 | 5.2. 分类.....              | 743 |
| 2.3. 生产工艺.....        | 733 | 5.3. 生产工艺.....            | 743 |
| 2.3.1. 水的处理.....      | 733 | 5.3.1. 咖啡乳饮料.....         | 743 |
| 2.3.2. 二氧化碳及碳酸化.....  | 733 | 5.3.2. 果汁乳饮料.....         | 744 |
| 2.3.3. 糖浆制造.....      | 733 | 5.3.3. 乳酸菌发酵乳饮料.....      | 744 |
| 2.4. 包装.....          | 734 | <b>6. 植物蛋白饮料</b> .....    | 744 |
| 2.4.1. 玻璃瓶的洗涤.....    | 734 | 6.1. 概述.....              | 744 |

|        |         |     |        |             |     |
|--------|---------|-----|--------|-------------|-----|
| 6.2.   | 分类      | 745 | 8.1.   | 概述          | 748 |
| 6.3.   | 生产工艺    | 745 | 8.2.   | 分类          | 748 |
| 6.3.1. | 豆乳饮料    | 745 | 8.3.   | 生产工艺        | 749 |
| 6.3.2. | 花生蛋白饮料  | 745 | 9.     | 固体饮料        | 749 |
| 6.3.3. | 椰子乳(汁)  | 746 | 9.1.   | 概述          | 749 |
| 7.     | 瓶装饮用水   | 746 | 9.2.   | 分类          | 749 |
| 7.1.   | 饮用天然矿泉水 | 747 | 9.3.   | 生产工艺        | 750 |
| 7.1.1. | 概述      | 747 | 9.3.1. | 果香型固体饮料     | 750 |
| 7.1.2. | 分类      | 747 | 9.3.2. | 蛋奶型固体饮料     | 750 |
| 7.1.3. | 生产工艺    | 747 | 10.    | 特殊用途饮料和其他饮料 | 751 |
| 7.1.4. | 发展趋势    | 748 | 10.1.  | 概述          | 751 |
| 7.2.   | 饮用纯净水   | 748 | 10.2.  | 分类          | 751 |
| 7.2.1. | 概述      | 748 | 10.3.  | 生产工艺        | 751 |
| 7.2.2. | 生产工艺    | 748 | 11.    | 经济概况        | 751 |
| 8.     | 茶饮料     | 748 | 基本参考文献 |             | 752 |

## 1. 总 论

### 1.1. 概 述

“软饮料”在不同的国家里有不同的概念。在中国,将软饮料规定为乙醇含量在 0.5% 以下的饮用品。此规定与习惯称谓的饮料相近,但与规范的“饮料”概念——通常能使人愉快的、供人们消费的任何液体饮品的总称——相对照,则只是“饮料”的一个部分,即软饮料指的是通常所谓的非酒精饮料。

软饮料是以解渴为主要目的的饮用品,因此,不包括口服液之类的专用于保健和医疗作用的制品。但不排除其本身附加有其他作用。由于口服液的工艺与有些软饮料的工艺相近,有些人也习惯性地将其纳入软饮料。

### 1.2. 分 类

对软饮料有各种不同的分类方法。中国的国家标准以使用原料、产品形态及作用为出发点,将软饮料分为 10 类:

- ① 碳酸饮料类;
- ② 果汁(浆)及果汁饮料类;
- ③ 蔬菜汁饮料类;
- ④ 含乳饮料类;
- ⑤ 植物蛋白饮料类;
- ⑥ 瓶装饮用水类;
- ⑦ 茶饮料类;
- ⑧ 固体饮料类;
- ⑨ 特殊用途饮料类;
- ⑩ 其他饮料类。

### 1.3. 一般基料及配料

#### 1.3.1. 水

水是软饮料中占比例最大的成分,有的种类的软饮料本身就是水,如瓶装水类。因此,水的质量也就关系到软饮料的质量。软饮料生产厂家的水源有各种不同的情况,有的只有天然水源,需要制造厂对天然水进行全面处理;也有的有自来水源,可以只对自来水中不符合软饮料用水要求的指标进行处理。经过处理的水(除瓶装水,见瓶装饮用水),在符合饮用水的要求之外,一般另有如表 1 所示的各项指标。

表 1 软饮料用水标准

| 项 目 名 称                        | 指 标  |
|--------------------------------|------|
| 浊度,度                           | <2   |
| 色度,度                           | <5   |
| 味及臭气                           | 无味无臭 |
| 总固形物, mg/L                     | <500 |
| 总硬度(以 $\text{CaCO}_3$ 计), mg/L | <100 |
| 铁(以 Fe 计), mg/L                | <0.1 |
| 锰(以 Mn 计), mg/L                | <0.1 |
| 高锰酸钾消耗量, mg/L                  | <10  |
| 总碱度(以 $\text{CaCO}_3$ 计), mg/L | <50  |
| 游离氯, mg/L                      | <0.1 |

注:1. 在微生物指标中,从质量角度考虑,有将酵母指标列入者,数值为 1ml 不表现,或  $\leq 5$  个/100ml。

2. 资料来源:①中华人民共和国国家标准 GB 10791;②软饮料工业,总第 14 期。

为达到水质要求,针对原水水质的不同,采取不同的水处理方法。但是,只靠一种水处理单元操作是不可能达到水处理的水质要求的。为达到软饮料用水的水质要求,必须采用数种水处理的单元操作相结合。常用的水处理方法有以下几种。

(1) 混凝和过滤 混凝是使水中的细小悬浮物和胶体粒子在混凝剂的作用下结合成较大的颗粒以便于从水中分离的一种方法。可用的混凝剂有明矾 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 24H_2O]$ 、硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ 、聚合氯化铝 $[(Al_2(OH)_nCl_{3-n})_m]$ ,其中 $n$ 为1~5之间的任何整数, $m$ 为 $\leq 10$ 的整数)、硫酸亚铁 $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ 、三氯化铁 $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ 等。在软饮料工厂中,混凝过程常和石灰处理法(后述)结合,以使用硫酸亚铁作混凝剂者居多。为了加速混凝过程,在混凝中还使用混凝助剂,如藻酸钠、活化硅酸钠、碱性淀粉、CMC、粘土等,合成高分子物质聚丙烯酰胺虽也可以作为混凝助剂,而且效果很好,但因为丙烯酰胺单体对人体有害,所以有些国家禁用。

混凝反应的条件,受下列因素的影响:①原水的性质;②混凝剂的种类;③混凝剂的添加量;④混凝时的pH值;⑤搅拌的时间;⑥搅拌的强度;⑦水温。对反应条件的确定,要通过试验决定。

水的过滤,根据采用的过滤材料的不同,可以产生不同的结果。细砂、无烟煤常在结合混凝、石灰软化和水消毒的综合水处理中作初级水过滤材料;对原水水质基本能满足软饮料用水要求者,可采用砂滤棒过滤器;为除去水中的色和味,用活性炭过滤器;要达到精滤效果,还可以采用微孔滤膜过滤器。在过滤的概念中,甚至可以将近年来发展起来的超滤和反渗透列入。

(2) 石灰软化 在原水的总硬度中碳酸盐硬度较高的情况下,在水中加入石灰,可以降低碳酸盐硬度和碱度。这是由加入水中的氢氧根离子和钙离子与水中的碳酸氢根离子发生反应的结果。这是一种比较常用的水处理方法,常常和混凝、消毒结合使用。一般工业要求处理后的水,其2P-M值要大于2mg/L而小于7mg/L(以 $CaCO_3$ 计),P表示氢氧化物碱度,M表示总碱度。石灰软化不适宜非碳酸盐硬度较高的水的处理。

(3) 电渗析和反渗透 这两种方法属于膜分离技术,前者采用在电场的作用下,使水中的离子分别透过阴离子和阳离子交换膜,达到降低水中溶解的固形物的目的;后者是利用施加一个大于原水渗透压的压力,使原水中的纯水透过反渗透膜而将水中的溶解物质阻留,达到水纯化的目的。生产纯净水时常采用反渗透的方法。在使用这两种方法时,原水必须先经过混凝、过滤等预处理,才能保证设备的正常运转。

(4) 离子交换 形成水的硬度的离子主要是钙、镁离子,在水经过阳离子交换树脂时,树脂上的活性基团可以和水中的钙、镁离子发生交换反应,活性基团上的阳

离子(氢离子或钠离子)释放到水中,钙或镁离子被结合到树脂上,从而使水的硬度降低。使用氢离子型的阳离子交换树脂,在消除硬度的同时,因为在水中生成了碳酸,可以通过除二氧化碳的设备,达到同时消除碱度的作用。生产纯净水时,为了降低水中的总固形物的水平,采用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂相结合的处理方法。

(5) 消毒 为了达到软饮料用水的微生物指标的要求,需要对经化学处理的水进行消毒。消毒的方法有氯消毒、紫外线消毒和臭氧消毒等。氯消毒是基于氯在水中生成次氯酸(HOCl),当其以分子状态进入微生物菌体内部时,由于强氧化作用,破坏了微生物的酶系统,从而达到消毒目的。漂白粉和漂粉精的作用原理和氯相同。一种更好的消毒剂是二氧化氯( $ClO_2$ ),它与水中的杂质形成的三氯甲烷(一种致癌物质)要比氯消毒少得多。紫外线消毒是利用能发生波长在200~295nm的紫外线进行连续的水消毒处理,市场上有专用的紫外线水消毒器供选用。臭氧消毒的效果高,常用在瓶装水的消毒处理。

### 1.3.2. 植物原料

用于加工软饮料的植物原料几乎囊括了全部可食的栽培植物和野生植物。用量最大的是水果中的橙,其他植物原料由于原料产量或消费习惯的限制,现今用作加工成果汁或其他种类软饮料的数量远远落后。由于植物的种类不同,采用的植物部位不同,所制成的软饮料的成分有很大差别。成分可以影响到营养价值和产品质量,为了能得到较高品位的软饮料产品,在同类植物的品种选择上应予以足够的重视。

(1) 植物原料的营养特性 作为软饮料,并不要求它具有均衡的营养成分。以不同植物为原料的软饮料产品,其营养特性各不相同。一般地说,以水果和一部分蔬菜为原料的产品可以提供维生素类(主要是维生素C)和矿物质类,是人类摄食中这两种营养成分的重要来源;带果肉的产品可以提供一定量的食物纤维;以一部分种子为原料的产品可以补充蛋白质成分;果汁可以提供一定的热量;另外一些植物原料有某些起保健作用的特殊成分等。一些果汁、蔬菜汁和豆奶的营养成分如表2~表4所示。

(2) 植物原料成分的加工特性 植物成分直接影响到加工工艺过程和工艺条件的设置,有许多成分在加工中会发生有利于或有害于软饮料感官性质的变化,有许多成分关系到加工产品的货架期。

① 与色泽有关的成分 植物原料本身的色泽成分可分为水溶性和非水溶性两部分。水溶性的成分是花色素类色素,溶于水,易受环境酸碱度影响而发生色调变化,较易受温度和光线的影响而色泽变暗;非水溶性的成分有类胡萝卜素类色素和叶绿素,不溶于水,类胡萝卜素类色素在光照和氧化时会发生褪色,叶绿素在酸性环境



表2 果蔬汁的维生素含量

| 种 类   | $\beta$ 胡萝卜素<br>mg/L | 维生素 B <sub>1</sub><br>mg/L | 维生素 B <sub>2</sub><br>mg/L | 烟酰胺<br>mg/L | 泛酸<br>mg/L | 维生素 B <sub>6</sub><br>mg/L | 生物素<br>$\mu$ g/L | 叶酸<br>$\mu$ g/L | 维生素 C<br>mg/L |
|-------|----------------------|----------------------------|----------------------------|-------------|------------|----------------------------|------------------|-----------------|---------------|
| 苹果汁   | 0.3~0.6              | 0.06~0.4                   | 0.1~0.5                    | 1~5         | 0.2~1.0    | 0.3~1.6                    | 4~20             | 15~40           | 10~70         |
| 梨汁    | 0.1                  | 0.5                        | 0.6                        | 4.5         | 0.22       | 1.7                        | 1                | 1               | 2~30          |
| 葡萄汁   | 0.07~1.1             | 0.2~0.5                    | 0.1~0.5                    | 1.6~2.0     | 0.4        | 0.2                        | 10               |                 | 10~70         |
| 樱桃汁   | 0.2                  | 0.07                       | 0.39                       | 4.0         | 0.3        | 0.4                        | 2                | 12              | 100           |
| 李汁    | 0.15                 | 0.3                        | 0.8                        | 4.0         |            |                            |                  |                 | 10~22         |
| 红醋栗汁  | 0.2~0.25             | 0.16                       | 0.1~0.3                    | 1.5         | 0.7        | 0.14                       | 30               | 90              | 180~420       |
| 黑醋栗汁  | 0.5~0.7              | 0.2~0.4                    | 0.5以上                      | 2.6         | 0.1~0.9    | 0.2                        | 30               | 130             | 1100~2500     |
| 树莓汁   | 0.15~0.6             | 0.08~0.3                   | 0.38                       | 4.0         |            | 0.33                       | 330              |                 | 120~490       |
| 黑莓汁   | 0.5~1.1              | 0.13                       | 0.19                       | 2.1         | 0.8        |                            |                  |                 | 420~900       |
| 沙棘汁   | 8.3                  |                            |                            |             |            |                            |                  |                 | 1200~6600     |
| 杏汁    | 5~7                  | 0.01                       | 0.1                        | 0.01        |            |                            |                  |                 | 10~20         |
| 甜橙汁   | 0.1~1.7              | 0.8~1.0                    | 0.3                        | 2.4~4.0     | 1.6~2.5    | 0.2~0.8                    | 7~20             | 25~30           | 280~860       |
| 葡萄柚汁  | 0.05~0.1             | 0.3~0.5                    | 0.2~0.6                    | 1.9~2.6     | 1.6        | 0.3                        | 0.01             | 10~20           | 270~540       |
| 枸杞汁   | 0.01~0.1             | 0.04~1.2                   | 0.05~0.7                   | 0.6~2.0     | 0.9        | 0.1                        | 0.4              | 8~10            | 300~610       |
| 番茄汁   | 4.0~7.7              | 0.16~1.0                   | 0.2~0.5                    | 0.5~0.8     | 2.0        | 2~3                        |                  | 60~80           | 110~260       |
| 胡萝卜浆  | 30~308               | 0.6~3.4                    | 0.4~4.3                    | 7.0~64      |            | 1.9                        |                  |                 | 16~86         |
| 甜菜汁   |                      | 0.2                        | 0.5                        | 4.0         |            | 1.0                        |                  |                 | 100~280       |
| 菠菜汁   | 60~80                | 1.0~2.0                    | 2.0~5.0                    | 6.0         |            | 1.4                        |                  |                 | 290以上         |
| 甘蓝汁   |                      | 0.3~0.5                    | 0.4~2.0                    | 2.0~3.0     | 1.0~14.0   | 1~3                        |                  |                 | 100~250       |
| 人体日需量 | 3~6                  | 1~2                        | 1.6~2                      | 12~20       | 10~15      | 1~2                        | 0.1~0.30         | 0.1~0.2         | 70~80         |

注：资料来源于基本参考文献5。

表3 果蔬汁的矿物质含量

| 种 类  | 矿物质<br>g/L | 元 素, mg/L |      |     |     |      |     |     |      |
|------|------------|-----------|------|-----|-----|------|-----|-----|------|
|      |            | 钠         | 钾    | 镁   | 钙   | 铁    | 铜   | 锰   | 磷    |
| 苹果汁  | 2.6        | 20        | 1120 | 40  | 70  | 1.0  | 3.5 | 0.6 | 60   |
| 梨汁   | 2.6        | 190       | 1400 | 900 | 70  | 3.0  | 1.0 | 1.0 | 200  |
| 葡萄汁  | 4.0        | 30        | 1630 | 90  | 130 | 17.0 | 1.0 | 0.6 | 160  |
| 樱桃汁  | 5.8        | 250       | 2900 | 150 | 300 | 8.0  |     | 1.1 | 820  |
| 树莓汁  | 4.4        | 110       | 1000 | 80  | 160 | 5.0  |     | 5.0 | 150  |
| 红醋栗汁 | 5.6        |           | 1100 | 50  | 90  | 8.0  |     | 2.0 | 90   |
| 黑醋栗汁 | 6.8        | 20        | 2600 | 100 | 110 | 8.0  |     | 3.0 | 230  |
| 黑莓汁  | 4.0        |           | 1600 | 320 | 580 | 8.0  |     | 6.0 | 190  |
| 李汁   | 3.6        | 20        | 2600 | 120 | 250 | 5.0  |     | 1.8 | 400  |
| 杏汁   | 5.0        | 30        | 1000 | 70  | 90  | 3.0  |     |     | 130  |
| 甜橙汁  | 4.0        | 30        | 1640 | 160 | 20  | 2.8  | 0.8 | 0.8 | 160  |
| 葡萄柚汁 | 4.3        | 20        | 1290 |     | 80  | 3.0  |     |     | 130  |
| 番茄汁  | 5.6        | 1200      | 3100 | 500 | 430 | 9.0  |     |     | 410  |
| 胡萝卜汁 | 4.4        | 1200      | 2100 | 200 | 550 | 10.0 |     |     | 370  |
| 菠菜汁  | 15.0       | 700       | 7500 | 570 | 800 | 30.0 |     |     | 1650 |

注：资料来源于基本参考文献5。

表4 豆奶的营养成分

| 热量<br>kJ/100g | 水分<br>g/100g | 蛋白质<br>g/100g | 脂肪<br>g/100g | 糖类<br>g/100g | 矿物质 (每100g) |         |         |         | 维生素, mg/L |                |                |     |      |      |
|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|-------------|---------|---------|---------|-----------|----------------|----------------|-----|------|------|
|               |              |               |              |              | 总量<br>g     | 钙<br>mg | 磷<br>mg | 铁<br>mg | A         | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | 烟酸  | C    | E    |
| 175.8         | 90.8         | 3.6           | 2.0          | 2.9          | 0.5         | 15      | 49      | 1.2     | <0.015    | 0.6            | 0.5            | 5.0 | <5.0 | 25.3 |

注：资料来源于基本参考文献1。

下会变成脱镁叶绿素而失去绿色。

在加工和产品的贮藏中,有些本是无色的成分,也会产生颜色,最常见的就是褐变。褐变分为酶褐变和非酶褐变。酶褐变是多酚类物质在酚酶和氧的作用下发生的氧化和聚合等一系列反应的结果;非酶褐变是含羰基的化合物和含氨基的化合物发生的美拉德反应(Maillard reaction)所生成的类黑色素而导致的结果。褐变反应在软饮料的生产和销售中常归为一种不利于色泽保持稳定的反应。

② 与香气有关的成分 各种植物原料都有其特征香气。香气成分多为挥发性较强的成分。在植物原料中香气成分的含量很少,生产中很容易损失,为了使产品中含有足够的香气成分,在生产中常设有香气回收装置,将回收的精油再返回到产品中云。同一种植物原料,品种不同时,香气成分也会有一定的差异。一些植物原料的特征香气成分如表5所示。

表5 几种植物原料的香气成分

| 植物种类  | 成分                                                                                                |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 橙,果皮油 | 葡萄柚倍半萜,2-辛烯醛,醇醛缩合物,2,4-癸二烯醛,桉叶-11-烯-4-醇,异戊二烯,3-甲基-1-丁烯,里哪醇等                                       |
| 橙,果汁油 | 丁酸乙酯,异丁酸乙酯,己酸乙酯,2-甲基丁酸乙酯,二乙基碳酸乙酯,丁酸甲酯,己酸甲酯                                                        |
| 桔,果皮油 | 百里香酚,百里香酚甲醚,苯甲醇,长叶烯(longifolene),芹子烯(selinene),薄荷烯酮(piperitenone),N-甲基邻氨基苯甲酸甲酯,加热产生的不快气味中有羰基化合物成分 |
| 苹果    | 红玉苹果:正丁醇,3-甲基丁醇,正己醇<br>红香蕉苹果:2-甲基丁酸乙酯,己醛,反式-2-己烯醛,丁酸乙酯,乙酸乙酯等                                      |
| 葡萄    | 康可特品种(concord):邻氨基苯甲酸的甲酯和乙酯,2-甲基-3-丁烯-2-醇,丁烯酸酯<br>玫瑰香葡萄:里哪醇,牻牛儿醇                                  |
| 桃     | $\gamma$ -癸内酯,乙酸乙酯,乙酸反式-2-己烯酯,苯甲醛,己醇,苯甲醇,6-戊基-2-吡喃酮                                               |

注:资料来源于藤卷正生,“香料的事典”。

③ 与质地有关的成分 清汁饮料的质地,主要是实体感的差别,引起这种差别的主要成分是植物胶类物质。水果中的植物胶以果胶为主,也有的有少量的其他植物胶;蔬菜中一般果胶含量较少。部分果蔬的果胶含量如表6所示。果肉饮料、植物蛋白饮料等的质地与原料中的大部分构成成分有关。

表6 某些果蔬的果胶含量

| 水 果      |           | 蔬 菜  |             |
|----------|-----------|------|-------------|
| 种 类      | 果胶含量, %   | 种 类  | 以干物计果胶含量, % |
| 山楂       | 6.4       | 胡萝卜  | 8.0~10.0    |
| 柑桔(白色内皮) | 1.5~3.0   | 成熟番茄 | 2.0~2.9     |
| 苹果       | 1.0~1.8   | 甜瓜   | 1.7~5.0     |
| 梨        | 0.5~1.4   | 甘蓝   | 5.0~7.5     |
| 李        | 0.2~1.5   | 甜菜   | 3.8         |
| 杏        | 0.5~1.2   | 南瓜   | 7.0~17.0    |
| 桃        | 0.56~1.25 | 马铃薯  | 0.6~2.0     |
| 草莓       | 0.7       | 芜菁   | 11.9        |

注:资料来源于基本参考文献1。

④ 与杀菌条件有关的成分 饮料和食品一样,也是以pH值4.6为界限,区分成为酸性饮料和低酸性饮料。原料中的酸含量的多少,是产品pH值的决定条件。当pH值在4.6以下时,一般可以采用常压杀菌。

⑤ 与味道有关的成分 软饮料的味道的主体是甜和酸,此外还有涩味、苦味、辛辣味和鲜味等。某一种植物制成的软饮料风味主要是由该植物的香气与适度的糖酸比所形成的。

构成甜味的成分,除去甜味植物如甜叶菊、甘草等是由特殊的甜味成分构成之外,绝大部分的甜味是由单糖和双糖构成,植物的种类不同,糖的构成也有所不同。一些水果的葡萄糖、果糖和蔗糖的含量如表7所示。

酸味的构成主要是柠檬酸、苹果酸和酒石酸,不同的有机酸常与某种水果的特有风味相联系。一些果蔬中含有机酸的种类和含酸量如表8和表9所示。

表7 水果和番茄的葡萄糖、果糖和蔗糖的含量

| 水果种类 | 总糖量<br>%             | 葡萄糖<br>%            | 果糖<br>%             | 蔗糖<br>%             |
|------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 苹果   | 10.22                | 1.73<br>(0.14~3.47) | 5.91<br>(3.48~8.56) | 2.58<br>(1.31~4.03) |
| 梨    | 10.2<br>(7.95~13.32) | 1.69<br>(0.76~3.90) | 6.62<br>(5.10~8.89) | 1.73<br>(0.54~3.70) |
| 甜樱桃  | 11.82                | 6.10<br>(4.70~7.40) | 5.50<br>(4.20~7.20) | 0.22<br>(0.04~0.60) |
| 酸樱桃  | 5.51~9.51            | 2.88~5.17           | 2.63~3.74           | 0~1.02              |
| 李    | 7.58                 | 2.74<br>(1.11~4.80) | 2.06<br>(0.84~3.50) | 2.78<br>(1.80~4.80) |

续表

| 水果种类   | 总糖量<br>%            | 葡萄糖<br>%            | 果糖<br>%             | 蔗糖<br>%             |
|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 桃      | 7.81                | 1.16<br>(0.90~1.50) | 1.27<br>(0.90~1.60) | 5.38<br>(4.20~6.80) |
| 杏      | 7.72                | 1.73<br>(0.95~2.88) | 0.87<br>(0.37~1.57) | 5.12<br>(3.60~5.98) |
| 葡萄     | 15.03               | 7.28<br>(5.82~9.05) | 7.33<br>(5.60~8.78) | 0.42<br>(0.00~1.16) |
| 草莓     | 5.50<br>(4.07~6.80) | 2.33<br>(1.48~3.40) | 2.23<br>(1.02~3.20) | 0.90<br>(0.20~1.56) |
| 黑醋栗    | 6.99                | 2.69<br>(1.66~3.52) | 3.57<br>(2.51~4.89) | 0.73<br>(0.60~0.85) |
| 红醋栗    | 5.61                | 2.27<br>(1.92~2.65) | 2.57<br>(2.27~3.12) | 0.67<br>(0.19~1.18) |
| 越橘     | 3.93                | 2.66                | 0.74                | 0.53                |
| 甜橙     | 8.30                | 2.30<br>(2.00~2.50) | 2.50<br>(2.40~2.60) | 3.50<br>(3.20~4.30) |
| 葡萄柚    | 7.37                | 2.30<br>(1.90~3.20) | 2.32<br>(0.89~2.70) | 2.75<br>(2.10~5.10) |
| 菠萝     | 12.40               | 2.13<br>(1.58~2.50) | 2.44<br>(1.40~3.30) | 7.83<br>(6.60~9.39) |
| 香蕉     | 18.20               | 3.80                | 3.80                | 10.60               |
| 石榴原汁   |                     | 5.46                | 6.14                | 0.00                |
| 番石榴    | 5.82                | 2.08±0.15           | 3.42±0.18           | 0.31±0.04           |
| 柿      | 14~19               | 7                   | 8                   | 1                   |
| 芒果     | 10~15               | 0.5~2.0             | 2.0~3.5             | 7~11                |
| 西番莲(紫) | 9.68                | 3.59±0.07           | 3.24±0.11           | 2.85±0.14           |
| 西番莲(黄) | 10.33               | 3.94±0.07           | 3.04±0.21           | 3.35±0.36           |
| 番茄     |                     | 1.49<br>(0.79~1.96) | 1.90<br>(1.15~2.39) | <0.05               |

注：资料来源于基本参考文献4。

表8 一些果蔬中的有机酸

| 种类   | 有机酸          | 种类  | 有机酸                |
|------|--------------|-----|--------------------|
| 苹果   | 苹果酸,少量的柠檬酸   | 菠萝  | 柠檬酸,苹果酸,酒石酸        |
| 桃    | 苹果酸,柠檬酸,奎宁酸  | 甜瓜  | 柠檬酸                |
| 洋梨   | 柠檬酸,苹果酸      | 番茄  | 柠檬酸,苹果酸            |
| 梨    | 苹果酸,果心部分有柠檬酸 | 菠菜  | 草酸,苹果酸,柠檬酸         |
| 葡萄   | 酒石酸,苹果酸      | 甘蓝  | 柠檬酸,苹果酸,琥珀酸,草酸     |
| 樱桃   | 苹果酸          | 苋苣  | 苹果酸,柠檬酸,草酸         |
| 杏    | 苹果酸,柠檬酸      | 甜菜叶 | 草酸,柠檬酸,苹果酸         |
| 梅    | 柠檬酸,苹果酸,草酸   | 芦笋  | 柠檬酸,苹果酸            |
| 温州蜜柑 | 柠檬酸,苹果酸      | 笋   | 草酸,酒石酸,乳酸,柠檬酸,葡萄糖酸 |
| 夏橙   | 柠檬酸,苹果酸,琥珀酸  | 甘薯  | 草酸                 |
| 柠檬   | 柠檬酸,苹果酸      | 薯蓣  | 甲酸,乙酸,戊酸           |

注：资料来源于基本参考文献1。

表9 一些果蔬中的柠檬酸和苹果酸的含量

| 种类              | 柠檬酸<br>% | 苹果酸<br>% | 种类  | 柠檬酸<br>% | 苹果酸<br>% |
|-----------------|----------|----------|-----|----------|----------|
| 草莓              | 0.91     | 0.10     | 荚豌豆 | 0.03     | 0.13     |
| 苹果              | 0.03     | 1.02     | 甘蓝  | 0.14     | 0.10     |
| 葡萄 <sup>①</sup> |          | 0.65     | 胡萝卜 | 0.09     | 0.24     |
| 橙               | 0.98     | 痕迹       | 洋葱  | 0.02     | 0.17     |
| 柠檬              | 3.84     | 痕迹       | 马铃薯 | 0.51     |          |
| 香蕉              | 0.32     | 0.37     | 甘薯  | 0.07     |          |
| 菠萝              | 0.84     | 0.12     | 南瓜  |          | 0.15     |
| 桃               | 0.37     | 0.37     | 菠菜  | 0.08     | 0.09     |
| 梨               | 0.24     | 0.12     | 花椰菜 | 0.21     | 0.39     |
| 杏(干)            | 0.35     | 0.81     | 番茄  | 0.47     | 0.05     |
| 洋李              | 0.03     | 0.92     |     |          |          |

① 含酒石酸0.43%。

注：资料来源于基本参考文献1。

植物中的涩味,主要来源于单宁物质;苦味在柑桔类

饮料中时有存在,主要是由柚皮苷和柠檬碱形成;辛辣味来源于辛辣植物的特有成分,如姜中的生姜醇,丁香中的丁香酚,桂皮中的桂皮醛;鲜味的构成主要是谷氨酸,在番茄中的含量较高;氨基酸在植物中的含量,常常影响到制成产品的“浓厚味”。

⑥ 与金属罐腐蚀有关的成分 金属罐的腐蚀和植物原料的酸度,硝酸盐和亚硝酸盐、花色素类色素等的含量有密切关系。

### 1.3.3. 配 料

软饮料的风味,除去少数植物原料本身直接制取的果汁和蔬菜汁外,多数要经过使用不同的配料加以调整,以满足消费者的各种不同的需求。

1.3.3.1. 甜味料 软饮料中使用的甜味料有白砂糖、葡萄糖、果葡糖浆等,还有各种天然的和人工合成的甜味料(剂)。

(1) 白砂糖 白砂糖是工业产品名称,按所含蔗糖等成分,中国标准将其区分为优级、一级和合格3个档次,软饮料中使用的白砂糖应是优级或一级品,其要求见表10。

表10 中国白砂糖标准

| 项 目 名 称 |                          | 指 标           |                |
|---------|--------------------------|---------------|----------------|
|         |                          | 优 级           | 一 级            |
| 理化指标    | 蔗糖分, %                   | ≥ 99.7        | ≥ 99.6         |
|         | 还原糖分, %                  | ≤ 0.07        | ≤ 0.10         |
|         | 电导灰分, %                  | ≤ 0.07        | ≤ 0.10         |
|         | 干燥失重, %                  | ≤ 0.06        | ≤ 0.07         |
|         | 色值(IU)                   | ≤ 80          | ≤ 180          |
|         | 混浊度, 度                   | ≤ 7           | ≤ 9            |
|         | 不溶于水杂质, mg/kg            | ≤ 40          | ≤ 60           |
| 卫生指标    | 砷(以As计), mg/kg           | ≤ 0.5         |                |
|         | 铅(以Pb计), mg/kg           | ≤ 1.0         |                |
|         | 铜(以Cu计), mg/kg           | ≤ 2.0         |                |
|         | 二氧化硫(以SO <sub>2</sub> 计) |               |                |
|         | mg/kg                    | ≤ 20(碳酸法糖厂产品) | ≤ 50(亚硫酸法糖厂产品) |

注: 资料来源于中华人民共和国国家标准 GB 317.1。

白砂糖在贮存和使用中应注意以下几个问题:

① 即使纯粹的蔗糖也有一定的吸湿性,当有不纯物时,则吸湿性增加。吸湿点(开始吸潮的起点)随温度和湿度而不同,白砂糖在25℃时的吸湿点的相对湿度在85~86%之间。正常水分含量下,30℃时保存白砂糖的相对湿度不应超过75%。

② 蔗糖在低温下,也有比较大的溶解度。如在0℃时,蔗糖的溶解度为64.18%。这是白砂糖比葡萄糖等便于应用的一个重要特点。

③ 蔗糖溶液的粘度受温度和浓度的影响,在预先配制糖液备用时,以55~58%较适宜,该浓度即使在低温下其粘度也较小,比较易于处理,且短时间内微生物也不易繁殖。

④ 就感知情感而言,10%的蔗糖溶液一般有关适感,20%的浓度则成为不易消食的甜感。一般饮料饮用时,其浓度以控制在8~14%为宜。

⑤ 蔗糖在酸性条件下加热水解为等量的葡萄糖和果糖,此过程由于旋光方向转变,故称为蔗糖的转化,生成物称为转化糖。一般含有蔗糖和酸的饮料,在室温下放置时,此反应也会缓慢进行。酸的转化力若以盐酸为100时,则磷酸为6.2,酒石酸为3.1,柠檬酸为1.7,苹果酸为1.3。

⑥ 蔗糖本身不参与美拉德反应,但生成转化糖后,则可同氨基类物质发生美拉德反应而褐变。

(2) 葡萄糖 作为可以被人体直接吸收的糖,葡萄糖可用作急需补充热量的糖供给源。在饮料中使用,饮用者在饮用后可立即起到消除饥饿或增强运动能力的作用。葡萄糖作为甜味料的特点是能使配合的香味更为精细,而且即使达到20%的浓度,也不会产生像蔗糖那样令人不适的浓甜感。此外,葡萄糖具有较高的渗透压,约为蔗糖的2倍。葡萄糖的甜度约为蔗糖的70~75%,在蔗糖中混入10%左右的葡萄糖时,由于增效作用,其甜度比计算的结果要高。在低温和常温下,葡萄糖的溶解度比蔗糖低,在0℃时的溶解度约为35%,60℃时约和蔗糖相当,高于60℃时葡萄糖的溶解度反高于蔗糖。使用葡萄糖的制品在低温保存时,应与蔗糖混合使用,混合糖的溶解度比各单一一种糖的溶解度要高。

(3) 果葡糖浆 用酶法糖化淀粉所得的糖化液,葡萄糖值约98,再经葡萄糖异构酶作用,将42%的葡萄糖转化成果糖,所得糖分主要为果糖和葡萄糖的糖浆,称为果葡糖浆,也称为异构糖。目前有3种制品,果糖含量分别为42%、55%和90%。90%的果葡糖浆是用分离法把42%的异构糖浆中的葡萄糖分离出去得到,55%的果葡糖浆是用90%和42%两种果葡糖浆兑制而成。果葡糖浆色泽的热稳定性较差,可与羰基化合物发生美拉德反应,在饮料中应注意使用得当。在温度较低时,由于葡萄糖的溶解度相对较小,会有结晶析出。

(4) 其他甜味剂 随着科学的进步,人类对甜味剂的研究也越来越深入,由单纯地提供甜味发展到对甜味剂的安全性、加工性能、保健功能等方面的要求,新型甜味剂的种类越来越多。使用最多的合成甜味剂糖精钠,曾因有过致癌性的报道,一度发生很大的争议,但至今未能肯定。环己基氨基磺酸钠(甜蜜素)也曾有类似的经历。这两种甜味剂仍是目前使用得比较多的甜味剂。在甜味剂的使用中,目前比较重视其保健功能,表11列出了不同功能特点的部分甜味剂。

表 11 不同功能特点的部分甜味剂

| 功能特点      | 甜味剂名称                                                 |
|-----------|-------------------------------------------------------|
| 零热能值或低热能值 | 山梨醇, 赤藓醇, 阿斯巴甜, 安赛蜜, 阿力甜, 甜叶菊苷, 甜蜜素, 低聚果糖, 低聚乳果糖, 乳糖醇 |
| 促进双歧杆菌增殖  | 低聚异麦芽糖, 低聚半乳糖, 低聚果糖, 低聚帕拉金糖, 异构乳糖, 低聚乳果糖, 大豆低聚糖       |
| 供糖尿病人使用   | 木糖醇, 麦芽糖醇, 异麦芽糖醇, 山梨醇, 甘露醇, 乳糖醇, L-糖, 甜叶菊苷            |
| 可防止龋齿     | 山梨醇, 赤藓醇, 木糖醇, 乳糖醇, 麦芽糖醇, 异麦芽糖醇, 偶合糖, L-糖, 阿斯巴甜, 甜叶菊苷 |

注: 资料来源于赵晋府等, 冷饮与速冻食品工业, 1(1), 42 (1995)。

在软饮料中使用的甜味剂, 要求能使产品具有令人满意的甜味。各种甜味剂的味质不同, 要使其与蔗糖的甜味相近, 就需进行甜味剂的复配。近年来研究人员做了不少这方面的工作, 如将阿斯巴甜与安赛蜜, 阿斯巴甜与氯化蔗糖, 蔗糖、阿斯巴甜与安赛蜜按不同比例混合, 可以得到比单一甜味剂好得多的效果。复配的甜味剂还可以发挥它们之间的协同作用, 由协同作用产生的效果可以在总量上减少甜味剂的用量。在复配后, 其稳定性也有所增强。一些常用甜味剂如下。

① 糖精钠 其商品常称“糖精”, 实为糖精(化学名邻磺酰苯甲酰亚胺)的钠盐。因糖精在水中的溶解度较低, 不易使用, 而糖精钠易溶于水, 故工业生产中常使用的是糖精钠。糖精钠的分子式  $C_7H_4NaO_3S_2 \cdot H_2O$ , 甜度约为蔗糖的 300~500 倍, 略带苦味, 甜味残留时间较长。浓度越高, 甜味越低。溶于水中后阴离子呈甜味。与砂糖、葡萄糖并用时, 可使苦味有一定程度减弱。一般软饮料中最大使用量为 0.15g/kg, 但盐汽水中为 0.08g/kg (《中国食品添加剂使用卫生标准》, 下同)。

② 甜蜜素 化学名环己基氨基磺酸钠, 分子式  $C_6H_{12}NNaS$ , 稀溶液的甜度约为蔗糖的 30 倍, 对热、光稳定。软饮料中最大使用量为 0.25g/kg。

③ 安赛蜜 化学名乙酰磺胺酸钾, 亦称 AK 糖, 分子式  $C_4H_4SKNO_4$ , 甜度约为蔗糖的 130 倍, 呈味性质与糖精钠相似, 高浓度时有苦味。软饮料中的最大使用量为 0.3g/kg。

④ 阿斯巴甜 另有天冬糖、蛋白糖 APM、纽特健康糖等商品名, 亦称甜味素。化学名天门冬酰苯丙氨酸甲酯, 分子式  $C_{14}H_{18}N_2O_5$ , 甜度约为蔗糖的 200 倍, 甜味纯正。在酸性条件下可水解产生单体氨基酸, 并失去甜味, 温度高于 100℃ 时其甜度显著下降。可在食品中按正常使用。

⑤ 帕拉金糖 又称异构蔗糖、异麦芽酮糖, 是葡萄糖与果糖以  $\alpha$ -1,6 糖苷键相连的右旋糖。甜度为蔗糖的 42%, 比蔗糖吸湿性小, 有还原性, 热稳定性比蔗糖差。可在食品中按正常使用。

⑥ 甜菊糖 是由甜叶菊的茎、叶中提取的以甜叶菊苷为甜味成分的甜味剂, 甜度约为蔗糖的 200 倍, 纯品甜叶菊苷的甜度为 300 倍。分子式  $C_{38}H_{60}O_{18}$ 。浓度高时略有苦味, 甜味在口中不易消失, 耐高温, 在酸性和碱性条件下较稳定。常与柠檬酸钠共用, 以改进甜味。可在食品中按正常生产需要使用。

⑦ 麦芽糖醇 分子式  $C_{12}H_{24}O_{11}$ , 是由一分子葡萄糖和一分子山梨糖醇结合而成的二糖醇。吸湿性强, 一般商品系含 70% 的麦芽糖醇的水溶液。甜度为蔗糖的 85~95%, 难发酵, pH 值 3~9 时耐热, 基本上不参与美拉德反应, 在人体内不消化吸收。可在食品中按正常生产需要使用。

⑧ 木糖醇 分子式  $C_5H_{12}O_5$ 。甜度为蔗糖的 65~100%, 视浓度而异。体内代谢过程与胰岛素无关, 热能与蔗糖相同, 且不致龋齿。可按正常生产需要使用。

1.3.3.2. 酸味料 酸在软饮料中, 除能调节口味外, 还对杀菌条件、色泽变化等造成影响, 是与产品质量密切相关的一种成分。酸所形成的酸感强弱主要由氢离子浓度决定, 阴离子的影响则主要表现在味质上。酸味与甜味相互间存在着减效作用, 少量的苦味或涩味物质有使酸感增强的作用, 温度升高也会使酸感增强。在软饮料中使用的酸主要是有机酸, 只有一种无机酸即磷酸应用在可乐型饮料中。

(1) 柠檬酸 又名枸橼酸, 分子式  $C_6H_8O_7$ , 有无水物和一水合物两种。在酸味料中, 柠檬酸的应用最为广泛。为无色半透明结晶或白色颗粒, 或白色结晶性粉末。酸感圆润、滋美、爽快。一水合物在干燥空气中可失水而风化, 在潮湿空气中徐徐潮解。无水柠檬酸比结晶柠檬酸有较小的吸湿性, 常用在固体饮料中。在软饮料生产中可按正常生产需要使用。

(2) 酒石酸 通常单称酒石酸时是指 *d*-酒石酸(右旋), 是天然存在的酒石酸, 分子式  $C_4H_6O_6$ , 和柠檬酸的酸味相比具有稍涩的收敛味, 酸感强度为柠檬酸的 1.2~1.3 倍。易在葡萄饮料中使用, 但以和柠檬酸、苹果酸并用为好。*dl*-酒石酸比 *d*-型溶解度低, 酸味相差不大。可按正常生产需要使用。

(3) 苹果酸 天然存在的只有 *L*-苹果酸, 分子式  $C_4H_6O_5$ , 酸感强度是柠檬酸的 1.2 倍左右, 酸味是略带刺激性的收敛味, 极易溶于水。可单独使用或与柠檬酸合并使用, 因其酸味比柠檬酸刺激性强, 因而对使用人工甜味剂的饮料具有掩蔽后味的效果。可按正常生产需要使用。

(4) 乳酸 分子式  $C_3H_6O_3$ , 为无色或微黄色的糖浆

状液体,是乳酸和乳酸酐的混合物,一般乳酸浓度为85~92%,酸味为柠檬酸的1.2倍,味质是涩、软的收敛味。主要用于乳酸饮料,可按正常生产需要使用。

(5) 磷酸 分子式  $H_3PO_4$ ,在非果味饮料中,用磷酸作酸味剂可以和植物的叶、根、坚果或草味的香气有较好的混合和衬托;在可乐型汽水中,磷酸提供一种独特的酸味,有一种尖锐的收敛性酸感。密度为  $1.5g/cm^3$  的磷酸与柠檬酸有相近似的用量。在软饮料中可按正常使用。

1.3.3.3. 香精香料 凡是能发香的物质都可以叫做香料。在香料工业中,为了便于区别原料和产品,把一切来自自然界动、植物的或经人工分离、合成而得的发香物质叫香料;而把使用这些天然、人工合成的香料为原料,经过调香,有时加入适当的稀释剂配制而成的多成分混合体叫香精。一般软饮料生产中多使用由专门公司生产的香精,一些大型的企业公司或集团,有较强的技术实力,也自己进行调配。香精是软饮料中关系到风味好坏具有决定性作用的成分。

香料工业日常所需用的芳香原料至少数百种,它们的香气各不相同,有些是错综复杂的,有些是单调呆板的,有些是芬芳馥郁的,有些是恶臭难闻的,香气强度上也有很大差异。除少数品种外,一般都不单独使用。调香者将多种香料经过细心的调配,调合成香气优越的各种不同的香精产品,供消费者选用。在选用香精时,主要是靠嗅觉判断,嗅觉的敏锐程度和是否经过训练,对判断的结果有着重要影响。为了在嗅辨香气时减少各种外来影响,应注意以下几点:

① 嗅辨香气应在清静的环境中进行,室内空气要流通、清洁,温度要适当,不宜在温度低的环境中嗅辨,因温度低时嗅觉的敏感性降低;

② 辨香者在辨香前要清洗面部和双手,穿清洁的不染有香气的工作衣,辨香时精神要愉快,思想要集中;

③ 辨香时已感到疲惫或感觉嗅觉已逐渐迟钝时,必须充分休息后再进行工作;

④ 气味强烈的香料和香精必须先加稀释。

食用香精可以分为水溶性香精、油溶性香精、乳浊香精、香精基和固体香精5类。软饮料中使用水溶性香精、乳浊香精和固体香精。水溶性香精和乳浊香精分别用于澄清的和带有一定浊度的液体饮料中,固体香精用于固体饮料。在加香时,要取得良好的加香效果除了选择好食用香精外,还需注意以下问题。

(1) 用量 用量过多或不足,都不能取得良好的加香效果,只有通过反复的加香试验来调节和确定最适宜的用量。

(2) 均匀性 香精在饮料中必须分散均匀,才能使产品香味一致。如加香不匀,会造成产品部分香味过强或过弱的严重质量问题。

(3) 其他原料质量 其他原料质量若没有保证,对香味效果亦有一定影响,如水的处理不好,使用粗制糖等,都会抵销加香的效果。

(4) 糖酸比 适度的糖酸比对香味效果可以起到很大的帮助作用,糖酸比配合一般以接近天然原料为好。

(5) 温度 饮料用香精的溶剂和香料的沸点较低,易挥发,因此在加香精于糖浆或成品中时,必须控制温度,一般控制不超过常温。

1.3.3.4. 着色剂 软饮料的色泽是评价质量的一项重要指标。来自天然植物原料自身的色素,在加工中由于受到热、光、酸碱度、氧等的影响而脱色、褪色或变色。为了保持其色泽,需要进行人工补色;通过补色或调色,还可以克服原料本身带来的参差不齐的天然色。用于软饮料的色素按其来源不同分为食用合成色素和食用天然色素。

(1) 食用合成色素 一般食用合成色素较天然色素色彩鲜艳,坚牢度大,稳定性好,着色力强,并且可以任意调色,使用比较方便,成本也比较低廉。但此类色素由于其安全性问题,使用在逐渐减少。

① 食用合成色素的性质 食用合成色素的性质及使用标准见表12。

表 12 食用合成色素的使用性质和允许使用量

| 名 称 | 溶解度<br>% |     | 0.1%水溶<br>液色调 | 稳 定 性 |   |    |    |    |   |   |    |    |     |    | 允许使用量<br>g/kg |
|-----|----------|-----|---------------|-------|---|----|----|----|---|---|----|----|-----|----|---------------|
|     | 20       | 50  |               | 热     | 光 | 氧化 | 还原 | VC | 酸 | 碱 | 食盐 | 单宁 | 微生物 | 金属 |               |
| 苋菜红 | 11       | 17  | 带紫红色          | ●     | ○ | △  | ×  | ×  | ● | □ | △  | □  | △   | □  | 0.05          |
| 赤藓红 | 7.5      | 15  | 带蓝红色          | ●     | △ | △  | ○  | ×  | × | ○ | △  | □  | ●   | ×  | 0.05          |
| 胭脂红 | 41       | 51  | 红色            | ●     | ○ | △  | ×  | ×  | ○ | △ | ●  | □  | △   | □  | 0.05          |
| 柠檬黄 | 12       | 60  | 黄色            | ●     | ○ | △  | ×  | ×  | ● | ○ | □  | ○  | □   | ×  | 0.05          |
| 日落黄 | 26       | 38  | 橙色            | ●     | ○ | △  | ×  | ×  | ● | ○ | □  | ○  | □   | ×  | 0.05          |
| 亮蓝  | 18       |     | 蓝色            | ●     | ● | △  | ○  | ○  | ● | ○ | ●  | ○  | □   | □  | 0.025         |
| 靛蓝  | 1.1      | 3.2 | 紫蓝色           | △     | △ | △  | ×  | △  | □ | △ | △  | △  | □   | □  | 0.1           |

注:1. ●非常稳定;○稳定;□一般;△稍不稳定;×不稳定。

2. 资料来源:①基本参考文献17;②《中国食品添加剂使用卫生标准》。

## ② 使用食用合成色素注意的问题

a. 用适当的溶剂溶解色素, 配制成溶液后应用。配制时色素的称量要准确。一般使用的浓度为 1~10%, 过浓则难于调节色调。

b. 每次使用前临时配制, 若配制后久置易析出沉淀。胭脂红的水溶液长期放置会变成黑色。

c. 用水作溶剂时, 要用蒸馏水或经煮沸、冷却后的软饮料工艺用水。

d. 配制溶液时应避免使用金属器具。

e. 宜贮存于干燥阴凉处。长期保存应装于密封容器中。

③ 色调的拼调 食用合成色素可以红、黄、蓝为基本色, 拼调成二次色和三次色, 拼调方法为:



几种色调的食用合成色素的配合比见表 13。

表 13 几种色调的食用色素配合比

| 色 调  | 苋菜红 | 胭脂红 | 柠檬黄 | 日落黄 | 亮蓝 | 靛蓝 |
|------|-----|-----|-----|-----|----|----|
| 草莓色  | 73  |     |     | 27  |    |    |
| 蛋黄色  | 2   |     | 93  | 5   |    |    |
| 橙色   |     |     | 25  | 75  |    |    |
| 甜瓜色  |     |     | 86  |     | 14 |    |
| 绿色   |     |     | 65  |     | 35 |    |
| 茶色   | 7   |     | 87  |     | 6  |    |
| 番茄色  |     | 93  |     | 7   |    |    |
| 葡萄色  | 77  |     | 13  |     | 10 |    |
| 咖啡色  | 10  | 25  | 30  | 27  | 8  |    |
| 可乐色  | 16  |     | 63  | 10  |    | 11 |
| 巧克力色 | 46  |     | 48  |     | 6  |    |

注: 资源来源于基本参考文献 1。

(2) 食用天然色素 人们对于食用天然色素的安全感较高, 所以食用天然色素近年来的发展较快。但一般来说, 食用天然色素的性质不太稳定, 耐光、耐热性均较差, 并随溶液的 pH 值不同而改变颜色。几种食用天然色素的性质如表 14 所示。

表 14 食用天然色素的性质和使用量

| 种 类         | 性 状  | 溶 解 性                                                             | 稳 定 性         | 饮料使用标准                       |
|-------------|------|-------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------|
| 花<br>色<br>素 | 越桔红  | 深红色液体、膏状、固体或粉末, 稍有特异臭                                             | 易溶于水 and 酸性乙醇 | 按正常生产需要                      |
|             | 萝卜红  | 深红色液体、膏状、固体或粉末, 稍有特异臭                                             | 易溶于水          | 稳定性相对较高                      |
|             | 黑豆红  | 深红色液体、黑紫色膏状物或粉末, 水溶液在酸性下为红色, 中性及偏碱性为红棕色                           | 易溶于水          | 耐光耐热性好                       |
|             | 红米红  | 深红色液体、黑紫色膏状物或粉末, 在盐酸乙醇溶液中呈紫红色, 随 pH 值上升变成红褐色, 碱性时青绿色, 加热变成黄色      | 易溶于水和乙醇       | 按正常生产需要                      |
|             | 玫瑰茄红 | 深红色液体、膏状、固体或粉末, 稍有特异臭                                             | 易溶于水、乙醇、甘油    | 按正常生产需要                      |
|             | 桑葚红  | 深紫红色浸膏                                                            | 易溶于水、稀乙醇      | 1.5g/kg                      |
| 黄<br>酮<br>类 | 高粱红  | 深红色液体、膏状或粉末, 水溶液在酸性时呈红色, 在碱性时呈紫色                                  | 易溶于水          | 对光、热非常稳定, 但易受金属离子特别是铁离子影响而变褐 |
|             | 红花黄  | 黄色粉末, pH 值 4.5~7 时呈黄色, 碱性时带红色                                     | 易溶于水, 微溶于乙醇   | 耐光性较好, 耐热性较差                 |
|             | 菊花黄  | 棕褐色粘稠液体, 具菊花的清香气味, 溶液在酸性时呈黄色, 碱性时呈橙黄色                             | 易溶于水和乙醇       | 耐光耐热性均好, 着色力强                |
|             | 黑加仑红 | 深红色粉末                                                             | 易溶于水, 微溶于乙醇   | 耐光耐热性良好                      |
|             | 可可色素 | 褐色液体或粉末, 无异臭, 无臭, 在 pH 值 4~11 颜色稳定, 随 pH 值增大而颜色加深, pH 值小于 4 时色素析出 | 易溶于水          | 耐光耐热性、耐还原性均好                 |

续表

| 种 类    | 性 状           | 溶 解 性                                                                   | 稳 定 性                | 饮料使用标准                          |          |
|--------|---------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------|
| 类胡萝卜素类 | $\beta$ -胡萝卜素 | 紫红色结晶或结晶性粉末,低浓度时呈黄色,高浓度时呈橙红色                                            | 不溶于水,但可经微胶囊技术处理制成悬浮液 | 对还原物质稳定,但对光、氧不稳定,铁离子促进其褪色       | 按正常生产使用  |
|        | 栀子黄           | 橙黄色液体、膏状或粉末                                                             | 易溶于水,可溶于乙醇和丙二醇,不溶于油脂 | 耐热性和耐光性在低 pH 值时较差,在酸性时比在碱性时褪色显著 | 0.3g/kg  |
|        | 栀子蓝           | 蓝色粉末,无异味,可以和其他色素调配                                                      | 易溶于水和稀醇,不溶于有机溶剂      | 对光、热、金属离子相当稳定, pH 值 2.5~8 颜色稳定  | 0.2g/kg  |
| 醌类     | 紫胶红           | 为鲜红色粉末,色调随 pH 值改变, pH 值小于 4 时为橙黄色, pH 值 4.0~5.0 时为橙红色, pH 值大于 6.0 时为紫红色 | 可溶于水、乙醇和丙二醇,但溶解度很小   | 在酸性条件下对光和热稳定                    | 0.5g/kg  |
|        | 酸枣色           | 为棕黑色结晶或棕红色粉末,水溶液和稀醇溶液呈橙红色,在酸性溶液中色稍浅                                     | 易溶于热水,可缓慢溶于冷水和稀乙醇    | 对光、热稳定性高,耐酸及抗氧化性亦好              | 0.1g/kg  |
| 叶啉类    | 叶绿素铜钠         | 墨绿色粉末,钙离子和酸性饮料中有沉淀析出                                                    | 易溶于水,略溶于醇            | 耐光性比叶绿素强                        | 0.5g/kg  |
| 其他     | 甜菜红           | 红到红紫色液体、膏状或固体粉末, pH 值 4~7 时呈色稳定                                         | 溶于水,不溶于无水乙醇          | 耐光性尚好,耐热性差                      | 按正常生产需要  |
|        | 天然苋菜红         | 为红到红紫色液体、膏状或固体粉末, pH 值 4~6 时呈紫红色, pH 值大于 8 时呈紫色                         | 溶于水,难溶于乙醇            | 对热、光的稳定性差,金属离子亦有影响              | 0.25g/kg |
|        | 焦糖色           | 暗褐色液体或固体粉末,有特殊的甜香气和愉快的焦苦味,有胶体特性,有等电点,饮料中使用的焦糖色等电点应控制在 2 以下              | 易溶于水                 | 对光和热的稳定性好                       | 按正常生产需要  |

注:资料来源于①基本参考文献 7;②《中国食品添加剂使用卫生标准》。

应该指出的是,天然色素并非绝对安全,确定一种天然色素能否作为食用天然色素使用时,必须经过安全性评价。

1.3.3.5. 乳化剂和乳化稳定剂 软饮料中,有一些种类包含着互不相溶的两相,如乳饮料中的乳脂肪,大豆蛋白饮料中的大豆油,都与水相互不相溶,如果产品呈现出两相状态,则将使消费者难以接受。有些软饮料的均匀浑浊状态,也要由乳浊状态来支持。将两种互不相溶的液体混合后,其中一种呈液滴状,分散于另一种液体中的作用称为乳化,能使一相均匀地分散于另一相的物质称为乳化剂。乳化剂也叫界面活性剂,其分子有极性端(亲水性)和非极性端(亲油性),介于油和水中间而使两相成为均匀分散状态。乳化稳定剂常是一些增稠剂,它们虽然不是表面活性物质,没有较大的表面活化能,但其水溶液有粘性,并且有胶体保护性,因此有稳定乳化液的作用。在水包油型的乳化液中,乳化稳定剂能防止两液相间互相排斥而集合,从而可以保持良好的均匀浑浊外观。

(1) 乳化剂 因为乳化剂同时含有亲水基和亲油

基,这两种基又互相影响,为了比较乳化剂的亲水性大小,采用 HLB 值来表示。HLB 值称为亲水亲油平衡值,其含义是:

$$HLB = \frac{\text{乳化剂亲水性百分比}}{5}$$

HLB 值在 0~20 之间。如 HLB 值为 0,则表示亲水性为 0; HLB 值为 20,则表示亲水性为 100%。HLB 值越大,亲水作用越大。

乳化剂的种类很多,现将几种重要的乳化剂做简单介绍。

① 蔗糖脂肪酸酯 简称蔗糖酯,为白色至淡褐色粉末,无臭或稍有特异臭味。市场上出售的产品为其单酯、二酯和三酯的混合物,根据其混合比不同,其 HLB 值在 3~15 之间。结合脂肪酸中硬脂酸约占 70%,软脂酸约占 30%。在食品乳化剂中,它的亲水性较大,适用于水包油型乳浊液。加热到 145℃ 以上时分解,120℃ 以下稳定;在酸性环境下会徐徐分解,但到一定程度时则停止。可作为乳化香精和植物蛋白饮料的乳化剂,在固体饮料中作分



散剂。

另一种乙酸异丁酸蔗糖酯是用 2 个乙酸基和 6 个异丁酸基酯化蔗糖制得的,为无味无臭的粘稠液体。由于蔗糖的羟基全被酯化,已失去乳化剂特性,但其密度较高( $1.146\text{g/cm}^3$ ),可作为乳化香精中油相的相对密度调整剂使用。作相对密度调整剂使用的还有甘油松香酸酯。

② 单硬脂酸甘油酯 简称单甘酯,为白至淡黄色粉末、薄片、蜡块状或半流体状态,无臭无味或具特异臭味。HLB 值为 2.8~3.5,不溶于水,但在热水中强烈振荡时可分散在水中,为油包水型乳化剂,也可作水包油型乳化剂。常与其他乳化剂混合用于杏仁露、核桃露以及含乳类的饮料中。

③ 山梨醇酐脂肪酸酯 商品名司盘(span),为淡黄色至黄褐色的油状或蜡状物,有特殊的异臭。依结合的脂肪酸种类和数量,有不同的 HLB 值,其范围在 1.8~8.6 之间。可溶于水,与其他乳化剂混合用于椰子汁、果汁、乳饮料中。

④ 酪氨酸钠 也称酪蛋白酸钠,为白色到淡黄色的微粒或粉末,无臭无味,可溶于水。除具有很强的乳化作用外,还是一种很好的增稠剂。可用于蛋白型饮料中。

⑤ 大豆磷脂 是卵磷脂、脑磷脂和肌醇磷脂的混合物,为淡黄色至褐色半透明的粘稠物,稍有特异臭味,不溶于水,在水中膨润呈胶体溶液,可作油包水或水包油型乳化剂,用于含脂乳饮料、果汁和果肉型饮料中。

(2) 乳化稳定剂 乳化稳定剂对维持乳浊饮料的均匀浑浊状态起着重要作用,许多含乳饮料、植物蛋白饮料和带果肉类汁饮料都需要添加乳化稳定剂。饮料中常用的乳化稳定剂有羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、藻酸丙二醇酯(PGA)、卡拉胶、阿拉伯胶、果胶、黄原胶等,其中藻酸丙二醇酯在酸性情况下具有独特的蛋白质稳定作用。

1.3.3.6. 防腐剂 软饮料的生产中除去使用高压杀菌条件的产品外,在许多产品中使用防腐剂。防腐剂有抑制微生物的作用,可以延长产品的保存期。有些酸性饮料在采用防腐剂后,可以适度地降低杀菌条件,使制品品质提高。碳酸饮料产品未经杀菌,虽有碳酸环境,也仍需要使用防腐剂以确保对酵母和其他微生物的抑制作用。软饮料中使用的防腐剂主要有如下几种。

(1) 苯甲酸和苯甲酸钠 苯甲酸是起抑菌作用的成分,苯甲酸钠在酸性环境中转化为苯甲酸才能发挥作用。因为苯甲酸在水中的溶解度很低,使用不方便,一般使用苯甲酸钠。苯甲酸在 25℃ 时水中的溶解度为 0.34%,苯甲酸钠为 50%。使用时将苯甲酸钠配成 20~30% 的水溶液,一面搅拌一面徐徐加入到糖浆中。应避免先加酸味料,或同时加入苯甲酸钠和酸味料,以防析出苯甲酸结晶而失去防腐作用,且产生沉淀物。在果汁中更需要注意缓慢添加。苯甲酸抑菌的最适 pH 值为 2.5~4.0。软饮料中

允许的使用量为 0.2~1.0g/kg。

(2) 对羟基苯甲酸酯类 对羟基苯甲酸酯类对霉菌、酵母的作用较强,对羟基苯甲酸丙酯和丁酯用于软饮料中。由于其难溶于水,使用时常先以乙醇溶解。为达到较好的抑菌效果,以和苯甲酸钠并用为好。使用量为 0.1~0.2g/kg。

(3) 山梨酸和山梨酸钾 山梨酸结构为  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$ ,是一种不饱和脂肪酸。不饱和脂肪酸在机体内可以参加正常的新陈代谢作用,因此是一种安全性高的防腐剂。山梨酸在水中的溶解度也比较低,使用时常用其钾盐。防腐效果随 pH 值上升而下降,但适宜的 pH 值范围比苯甲酸广,以在 pH 值 5~6 以下的范围内使用为宜。山梨酸对乳酸饮料特别适用,因其虽能抑制多种腐败菌,但并不抑制乳酸菌生长。山梨酸应在比较卫生的条件下使用,因含菌量多时它可以被微生物利用。使用量为 0.2~0.6g/kg。

1.3.3.7. 其他食品添加剂和助剂 软饮料中使用的食品添加剂和助剂种类很多,除以上所列举之外,还有如下一些种类。

(1) 抗氧化剂 构成感官性质的许多成分,不论是色泽、味道和香气,都很容易发生氧化作用而破坏,为此加工中常使用抗氧化剂以减缓这些成分的变化。抗氧化剂的种类很多,软饮料中使用的有抗坏血酸及其钠盐、异抗坏血酸及其钠盐、亚硫酸及其盐等,其中亚硫酸及其盐只能使用在半成品中。为增强抗氧化作用,在使用抗氧化剂的同时,还可使用抗氧化剂的增效剂,如柠檬酸、植酸等。

(2) 包埋稳定剂 为使一些食品成分稳定,或为消除一些人们所不愿意接受的味道,使用包埋的作用可以解决。常用的包埋稳定剂是环糊精。

(3) 酶制剂 在果汁加工中,为了使果汁澄清,加速生产过程,采用果胶酶、淀粉酶等酶制剂。果汁澄清缓慢的一个重要原因是果胶和淀粉胶的保护作用,利用果胶酶和淀粉酶将果胶和淀粉水解成低分子成分,即可使澄清过程加速。

随着生物技术的发展,酶制剂的应用越来越广泛,柑桔汁的脱苦、葡萄糖氧化酶的脱氧等的应用研究现屡有报道。

(4) 助滤剂 可用作助滤剂的有活性炭、硅藻土、高岭土、膨润土等,在加工中,这些助滤剂可以先起到吸附脱色和脱除异味的作用,在过滤时形成过滤层,有助于饮料的澄清。

(5) 泡沫剂和消泡剂 有些软饮料在倒入杯中时,希望能有泡沫生成,仅靠原料中成分是达不到的,这时要加入泡沫剂。泡沫剂的成分主要是皂苷,如皂树皮提取物等。另有一些软饮料在加工中有大量泡沫生成,必须将泡沫消除,才能正常进行生产,如豆奶,这时就需要使用消

泡剂。在豆奶中可以使用的消泡剂如高碳醇脂肪酸酯的复合物。

## 1.4. 包装容器和材料

### 1.4.1. 金属容器和材料

软饮料使用的金属包装材料有镀锡薄钢板、镀铬薄钢板和铝板。镀锡薄钢板俗称马口铁,是两面镀有纯锡的低碳钢,是传统的制罐材料。马口铁有光亮的外观、良好的耐蚀性和制罐工艺性能,适于涂料和印铁。镀铬薄钢板又称无锡钢板,是为了节省用锡而发展起来的一种马口铁代用材料。镀铬板的耐蚀性较马口铁差,因此,内外壁需使用涂料。铝材除了具有金属材料固有的优良阻隔性能之外,重量轻,加工性能好,在空气和水气中不生锈,表面经涂装后可耐酸碱等介质,无味无臭等更是其特有的优点。

软饮料使用的金属包装容器有二片罐和两片罐之分。三片罐是指罐的底、盖和筒身是由3片金属板组合而成的,两片罐是由2片金属原板分别制成的盖和经冲拔再经拉伸制成的罐筒组成的。三片罐罐身多使用马口铁,而罐盖则使用马口铁、镀铬板或铝材。软饮料用两片罐多使用铝薄板。目前饮料罐多为易开罐形式,易开的顶盖基本上采用铝材。

采用冲拔拉伸工艺生产的两片罐,因罐壁很薄,罐内需有一定的内压才能承受在流通中的各种外力作用而不发生变形,因此这种罐只能用在碳酸饮料中。近年来,一种充氮的灌装设备已研制投产,有望扩大两片罐的使用范围。除碳酸饮料以外的其他饮料在生产中有与罐头行业相似的工艺,罐内要形成一定的真空度,所以罐本身必须有足够的强度,三片罐可以满足这方面的要求,故常被采用。

传统的三片罐生产工艺,即采用熔融的锡铅合金进行焊接的方法,已逐渐被熔接法所替代。这是因为熔接工艺过程简单,制成的罐口平滑、无搭接部分,可以使罐底和罐盖与罐身的咬合完好,另外也可避免铅的成分向罐内容物迁移。

### 1.4.2. 玻璃容器和材料

饮料包装广泛采用的形式是玻璃瓶。这是因为玻璃瓶具有:①造型灵活、透明、美观、多彩晶莹的装饰效果;②化学稳定性高,不透气,易密封,可以保证盛装的内容物性质不易发生改变,有利于饮料的卫生;③原料丰富,价格低廉,可多次周转使用;④生产自动化程度高等优点。虽然现代冶金工业、石油化工工业及材料科学的不断发展,使多用途的镀锡薄钢板、铝、塑料、复合材料以至专用包装材料相继出现,大量地冲击着传统的玻璃瓶市场,引起激烈的竞争,但玻璃瓶具有的独特性能并不能被

其他材料完全代替,世界各国的瓶罐产量仍在不断增长。玻璃瓶的主要缺点是极性强度低、易破损和盛装单位物品的重量大。现今在该行业内就这些问题已进行了不少的研究工作,如改进工艺、增加强度、轻量化以及表面处理、镀膜瓶技术等。

各种饮料瓶都有其相应的具体规定,但一般来说应满足以下共有的基本要求。

(1) 玻璃质量 玻璃应当熔化良好均匀,尽可能避免结石、条纹、气泡等缺陷。无色玻璃透明度要高,带颜色玻璃其颜色要稳定,并能吸收一定波长的光线。

(2) 玻璃的物理、力学及化学性能 其物理、力学及化学性能为:①玻璃应具有一定的化学稳定性,不能与盛装物发生作用而影响其质量;②饮料瓶应具有一定的热稳定性,以降低在杀菌以及其他加热、冷却或冷藏过程中的破损率;③饮料瓶应具有一定的机械强度,以承受内部压力和搬运与使用过程中所遇到的震动、冲击力和压力等。

(3) 成型质量 饮料瓶应按一定的容量、质量和形状成型,不应有扭歪变形、表面不光滑、气泡和裂纹等缺陷;底部应保持水平且平滑,无凸字花纹,以利于光检验机辨认;瓶重心应尽量靠下,以利于传送时平稳;玻璃分布要均匀,不允许有局部过薄过厚;瓶口中心线角度差不超过 $5^\circ$ ,以适应灌装设备,特别是口部要圆滑平整,以保证密封的质量。

饮料瓶盖要与饮料瓶紧密配合,保证饮料瓶的密封性。瓶盖的材料多为马口铁和镀铬板,制成瓶盖的类型有皇冠盖、防盗盖和旋开盖等。各种瓶盖都是靠盖顶部的衬垫压紧在瓶口上来保证密封的。

### 1.4.3. 塑料容器和材料

塑料是以高分子化合物为主要原料,添加稳定剂、着色剂、润滑剂以及增塑剂等组分而得的合成材料。塑料包装材料的最大特点,是可以人工的方法很方便地调节材料性能,以满足各种不同的需要,如防潮、隔氧、保香、蔽光等功效。制成为软饮料包装容器的主要塑料有聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚酯等。

高密度聚乙烯允许较高的使用温度,其硬度、气密性、机械强度、耐化学药品性能都较好。但其保香性较差。

聚氯乙烯具有良好的空气、湿气阻隔性能和透明性,着色能力强。硬质聚氯乙烯不含增塑剂,其成品也不含增塑剂的异味,而且机械强度优良,质轻,化学性质稳定。用注拉吹法生产的聚氯乙烯瓶无缝线,瓶壁厚薄均匀,可用于盛装碳酸饮料。

聚酯通常是聚乙二醇对苯二甲酸酯的简称,是一种结晶性好、无色透明、极为坚韧的材料;有玻璃的外观;无臭,无味,无毒;气密性良好;膨胀系数小,成型收缩率低,故制品的尺寸稳定;机械强度高;有良好的防潮和

保香性能。通过采用不同的工艺处理,可以制成具有耐压性、耐热性以及耐压耐热双重性能的饮料瓶。但聚酯的价格较高。

#### 1.4.4. 复合薄膜容器和材料

一种单层的塑料薄膜往往不能完全满足保护商品、美化商品以及适应加工要求,于是人们开发了用 2 层或 3 层以上的种类相同或不同的包装材料粘结在一起,制成复合材料。这种复合材料克服了单一材料的缺点,而得到单一材料不可能具备的优良性能。目前,复合材料在食品包装中已占有主要地位。

复合材料的种类繁多,其基本结构是:外层材料应当是熔点较高,耐热性好,不易被划伤、磨毛、印刷性能好,光学性能好的材料。常采用的有聚酯、尼龙、聚丙烯、聚碳酸酯、玻璃纸等。内层材料应当具有热封性、粘合性好,无味、无毒、耐油、耐水、耐化学药品等性能,如聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氯乙烯等。为了遮光和提高气密性,不少复合材料中使用铝箔,复合材料的这种包装形式已具有和罐头相类似的性质。为便于复合材料的应用,已有不少专用复合材料的无菌灌装设备开发出来。

#### 1.4.5. 纸质容器和材料

纸质容器实际上大部分是复合材料,加入纸板,由于其支撑作用,使原来不能直立放置的容器可以在货架上摆放。比较早开发复合纸质容器的是瑞典的 Tetra Pak 公司,中国称为利乐公司,其产品称为利乐包。随着技术的进步,今天利乐包减少了材料的消耗,其重量比 20 年前减少了 20%。利乐包的包装由 6 层材料构成,从内到外的顺序是:聚乙烯、聚乙烯、铝箔、聚乙烯、纸板、聚乙烯。在早一些时候,其包装为 7 层,经过改进以后的包装可形容为是由纸和铝箔夹在聚乙烯中构成。这种包装属于无菌包装,操作是在利乐公司的无菌灌装机上一面完成容器的成型,一面完成无菌灌装操作。此外,也有预先在无菌环境中制成折叠的包装盒,再在无菌环境中打开进行灌装的形式,这种形式适用于含有果肉的饮料。中国称之为康美盒。

纸质包装中,还有一种是以涂布聚乙烯材料的纸制成的在冷藏条件下流通消费的屋脊型包装。此类包装由于阻隔性能较差,因此不作为长期保存的产品。

纸质材料目前还广泛应用在饮料杯上。

### 1.5. 通用单元工艺设备

#### 1.5.1. 水处理设备

1.5.1.1. 标准化学法水处理设备 标准化学法水处理设备是传统的水处理设备,虽然已流行过几十年,但现在仍在广泛使用。因为它具有如下两个重要的优点:①它把

混凝、过滤、软化、杀菌、脱臭综合成一套设备,投资少,日常费用低;②不浪费水源。

石灰软化法主要用于降低碱度(即碳酸盐碱度),故此设备适用于碳酸饮料、果汁饮料等酸性饮料的生产,而不能用于锅炉、洗瓶等要求总硬度低的水处理。

标准化学法水处理设备由下列单体设备组成:

- ① 水沉淀池以及加化学药剂设备(包括石灰浆、混凝剂溶液、氯溶液的贮罐和泵),沉淀池中附有慢速搅拌机,使水与化学药剂混匀,池底有排污口;
- ② 砂过滤器,过滤后的截留物可进行逆流冲洗;
- ③ 活性炭过滤器,用于脱去水被消毒后的余氯;
- ④ 精滤器,用于防止活性炭逸出进入配水系统。

沉淀速度一般为 4h,小型设备可用加速沉淀罐代替沉淀池,速度可加快一倍。

标准化学法流程如图 1 所示。

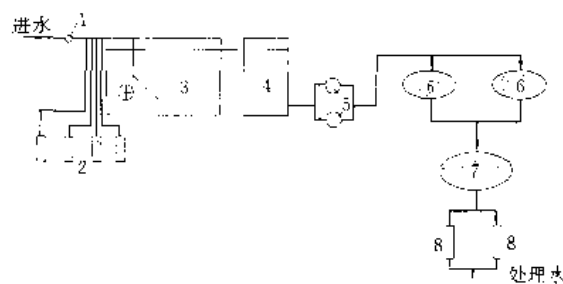


图 1 标准化学法流程图

- 1—水表; 2—加药系统; 3—反应沉淀池; 4—清水池;  
5—泵; 6—砂过滤; 7—炭过滤; 8—精滤

1.5.1.2. 直接过滤设备 传统的小型过滤器为中空陶瓷棒,安装于金属容器内,水以压力进入容器,透过陶瓷层进入中心,而将滤渣截留于棒的外层。根据所需水量,可以选用棒的数量(过滤面积)。中心管的水流入集水盘而到达出口。此种设备能有一定的除菌作用,但不能降低水中的碱度、硬度和总可溶性固形物。

新近的小型滤水器改用中空纤维材料,可以应用到现调售水机上。

大型的直接过滤设备仍为组合设备,其中用静力搅拌代替自然沉降罐,流程如图 2 所示。

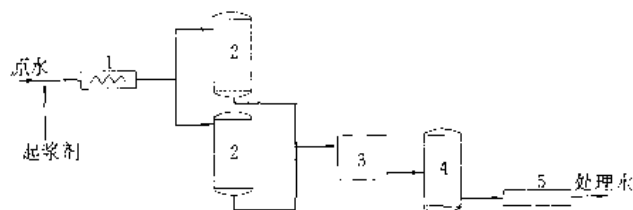


图 2 直接过滤法流程图

- 1—静力搅拌; 2—砂过滤器; 3—杀菌罐;  
4—炭过滤器; 5—精滤器

1.5.1.3. 反渗透水处理设备 反渗透器有板框式、管式、螺旋卷式、中空纤维式等型式。一般应用时须有过滤或再加上混凝、脱氯、杀菌(常用加氯或臭氧)等预处理设备。由于能极大地除去水中的总固形物甚至胶体杂质,因此常用于制造纯净水。反渗透系统流程图如图3所示。

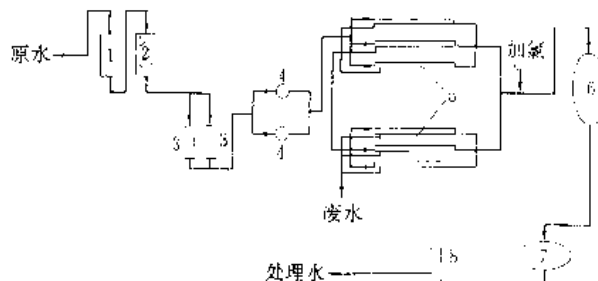


图3 反渗透系统流程图

1—砂滤; 2—炭滤; 3—精滤; 4—泵; 5—反渗透膜;  
6—贮水槽; 7—炭滤; 8—精滤

近来超滤膜设备也可以达到制造纯净水的目的。

1.5.1.4. 电渗析水处理设备 电渗析器有立式和卧式两种组装型式,由浓淡水室隔板、离子交换膜、电极、

极水隔板、锁紧装置等组成。离子交换膜分为阳、阴两种,组装时应成对,中间加隔板隔开。多数膜对可组成“段”,每对电极所包含的部分称为“级”。一台电渗析器可为一级一段、一级多段、一段多级或多段多级,还可以多台串联。电渗析一次脱盐工艺流程系统如图4所示。

电渗析水处理设备可以应用于处理含盐较多的水,但对污染较严重的水必须有预处理设备。

1.5.1.5. 离子交换树脂水处理设备 离子交换树脂水处理设备主要为树脂柱,即将树脂装填于柱式容器中,容器多为塑料、玻璃等耐酸材料制成。大型水处理柱也可以用金属材料内涂耐酸涂料制成,以防止再生树脂时用的盐水或酸造成腐蚀。

树脂的选择要根据用途,阳离子交换树脂常用的有钠型(用于除去硬度)和氢型(用于脱盐和降低pH值),阴离子交换树脂用于提高pH值。用于再生的溶液分别为氯化钠、盐酸、纯碱。

树脂床有固定型和连续型,连续型可不间断水处理操作而使树脂连续再生。不同单元的离子交换器示意图如图5所示。

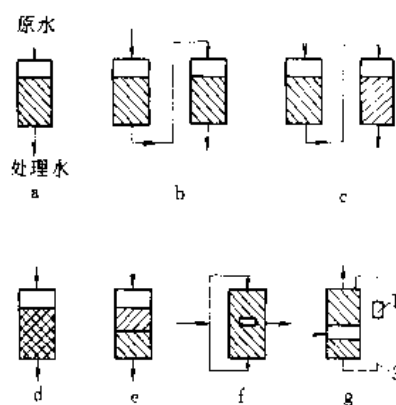


图5 不同单元的离子交换器示意图

a. 单床; b. 多床; c. 复床; d. 混合床;  
e. 双层床; f. 双流床; g. 连续床  
1—再生清洗设备; 2—交换剂

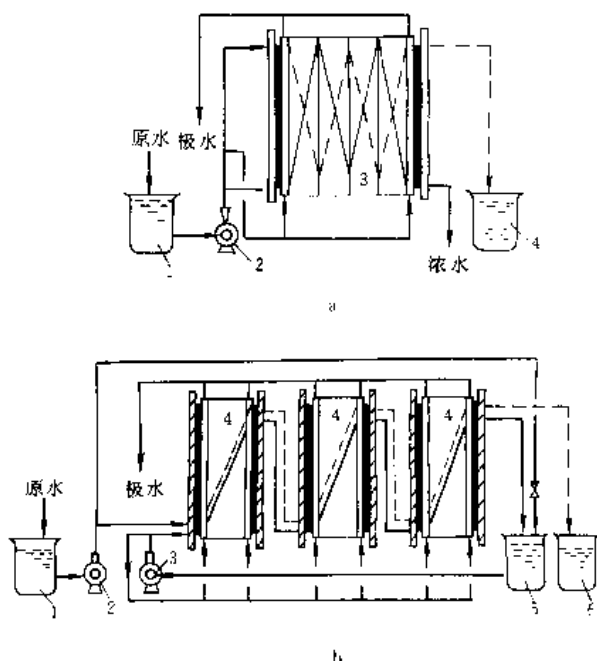


图4 一次脱盐工艺流程系统图

a. 一级多段串联一次脱盐工艺流程系统

1—原水槽; 2—原水泵; 3—电渗析器; 4—淡水贮槽

b. 多级串联一次脱盐工艺流程

1—原水槽; 2—原水泵; 3—浓水泵; 4—电渗析器;  
5—浓水槽; 6—淡水槽

## 1.5.2. 果菜汁萃取设备

果菜汁的萃取通常根据原料的含汁水多少而采取榨汁法或浸提法。为了提高出汁率,又常常需要进行破碎。

1.5.2.1. 破碎设备 破碎通常为榨汁或浸提的预备工序。其设备有以下几种。

(1) 辊压机 辊压机为一对轴辊或多个轴辊组成,可以调节轧距以实现破碎粒度。辊压适用于多种果实如较坚硬的苹果、梨的破碎,或汁液较多的葡萄(包括去梗),以及柑桔的榨汁。

(2) 锤击机 锤击机为在一个圆形容器中心安装了

多个小锤,水果在容器内被小锤击碎,可以调节回转速度来适应果实的硬度,不致破碎过度造成压榨困难。锤击机适用于较坚实的苹果、梨等果实。

(3) 切碎机 切碎机为一个转动的转子,镶有多个刀片,与定子的刀片相切将果实切碎,适用于较坚硬的果实。

(4) 磨碎机 磨碎机通常分为干磨和湿磨两种设备。干磨常用旋转的金属带齿圆盘,与带齿外套摩擦,使物料粉碎,可用于干固原料的粉碎或干固成品的粉碎,可调节粒度;湿磨常用砂磨盘或齿纹磨盘,互相摩擦使物料磨成浆体(如豆浆)。

1.5.2.2. 打浆设备 打浆设备通常作为制造不进行榨汁的果浆所用的设备,例如制造桔浆、桃浆、山楂浆(烫软或不烫软)、番茄浆等。常用的打浆机为在一个卧式不锈钢圆筒内装以圆柱筛网,当中设一转动的轴,轴上附有浆片,筛网一端投入物料,经转动的浆片或硬刷打击物料,使汁液由筛网小孔流出,果渣、核、种子由筛网另一端排出。

#### 1.5.2.3. 榨汁设备

(1) 多工位榨汁机 本机由多个单果实榨汁器组成,各工位逐个榨汁,连续出汁,又称为在线榨汁机(图6)。适用于柑桔类水果。榨汁器由下托盘和上盖筒组成,水果进入下托盘后,上盖筒即降下挤压,分离果汁和果渣各自排出。

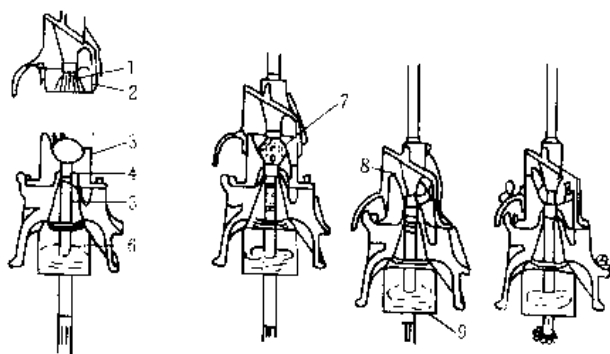


图6 在线榨汁机的机构

1—上钢爪; 2—上环形刀; 3—下钢爪; 4—下环形刀;  
5—筛滤管; 6—出汁管; 7—柑桔; 8—外皮; 9—果汁

(2) 螺旋榨汁机 本机主要部件为一大小头螺纹柱,水果进入螺旋中向前推进,由于螺距逐步缩小,对水果破碎产生挤压作用,挤出汁液,果渣逐步挤下,由另一端挤出,改进的螺旋柱在小头一端采用部分反螺旋,使果渣松动,再由正螺旋重挤压一次,可以提高出汁率。本机适用于葡萄、菠萝等水果,不宜于含果胶多(果渣粘度大)的水果。

(3) 气压压榨机 本机由多个圆盘组成,两圆盘中

间加入水果碎块,圆盘一面有橡胶膜,当充气于膜中时,膜由于压力而隆起,挤压水果块出汁。适用于苹果、梨等水果。

(4) 液压压榨机 本机为一大圆筒,一端具有固定的出汁板,另一端为活塞板,两板中间连有多个柔软的圆橡胶棒取汁器,橡胶棒上有多个沟渠,包以细网滤材,形成出汁通道,当活塞推进时,挤压水果块,取汁器也被扭曲,但汁液仍能透过细网进入橡胶棒上沟渠通道,果渣被细网分离留在圆筒内。活塞板每推进拉回一次,取汁器也扭曲伸直一次,果渣也被翻动一次。多次往返后,果渣被多次挤压,出汁率较高。适用于多种水果。

(5) 裹包式压榨机 本机为立式螺旋榨汁机。果块装入多个布袋中,平放叠高,当推动螺旋下降,螺旋下面的板即挤压布袋,挤出汁液,把果渣留下布袋中。

(6) 卧式布袋压榨机 本机为液压压榨机,果块装入多个布袋中,立放排列,用液压板挤压出汁。

#### 1.5.2.4. 浸提设备

(1) 浸提罐 坚硬的果实、干果或其他植物原料的碎块,利用热水或其他溶剂浸提出汁,罐底出汁口上通常备有筛网把固体和汁液分离,根据情况可以做多次浸提或备有外循环(可以加热)系统作反复浸提。为了增加浸提能力,可以在罐中增加超声波设备以加速浸提。

(2) 逆流浸提设备 在倾斜放置的长圆筒中,上端流入热浸提液,下端进入水果,相互作用反方向移动,以浸提果汁。可以适用于硬果实(如苹果)。

### 1.5.3. 分离设备

#### 1.5.3.1. 过滤机

(1) 单滤层过滤机 为低过滤面积、流量小的过滤设备。

① 立式滤棉过滤机 其结构为上下两层多孔板,当中铺过滤棉压紧。适用于糖浆过滤。

② 筛网式过滤机 在一个圆筒容器内装一中空圆柱或球拍型不锈钢网,大孔筛网须套布层为过滤介质,小孔筛网则利用助滤剂为滤层,溶液由外层滤入内层,可以用反冲法去掉滤饼。适用于糖浆或果汁的过滤。

(2) 多滤层过滤机 卧式板框过滤机,其过滤面积由板框数目决定。圆板框常用过滤棉饼作滤层,方板框常用滤布或滤纸板,涂布助滤剂作为滤层。适用于糖浆或果汁的过滤。

(3) 超精滤过滤机 利用超滤膜作滤层,果汁一般需先经粗滤再经超滤膜过滤,超滤膜孔隙大小可以选择,孔隙小者可以除去果胶,滤液清澈透明。

#### 1.5.3.2. 离心分离机

(1) 液-固分离机 本机通常为立式,中心为细筛圆筒转子,附有滤布,适用固体物料占比重大、收取固体物料用于用。如固体物料占比很少,通常采用圆锥形转

子,以离心力分开固液两相,收取固料或收取液料。常用于分离果汁和果渣。

(2) 液-液分离机 传统用篮式转子以离心力分开密度不同的混合液料,由不同的出口收取,常用于分离乳清和奶油。连续式分离机通常为卧式,转子为螺旋形,常用于分离豆浆和豆渣(图7)。

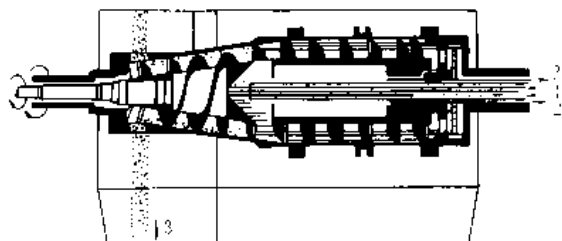


图7 卧式离心机

1—浆体; 2—浆液; 3—豆渣

#### 1.5.4. 混合机和均质机

##### 1.5.4.1. 混合机

(1) 固-固混合机 固料混合机通常用搅拌机,为一卧式圆筒,内有搅拌器或螺旋,使两种或多种固料混匀。如果两种固料配量相差甚多,或某种微量物料必须溶解(如色素)后混合,可采取逐步扩大法(如1:10:100:1000)混匀。

(2) 液-液混合机 通常用立式搅拌罐,圆罐中装置叶片式、桨式或涡轮式等型搅拌器,可在两种或多种互溶的液体态混合用,如果有不能互溶的液体混合(如水、油),则需进行乳化。

##### 1.5.4.2. 均质机

(1) 胶体磨 利用磨盘将混合物(固液料或液液料)磨细,达到均质效果,通常用于磨细果渣或其他饮料中固形物粒子或脂肪球等,使之细小,降低沉降速度。也用作高压均质机使用前的预处理设备。

(2) 高压均质机 利用高压将物料经均质阀的狭

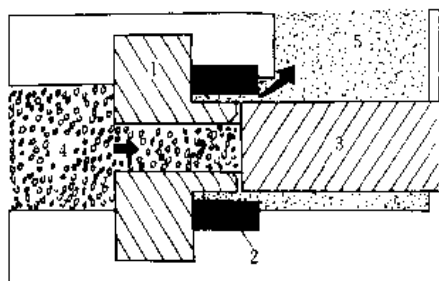


图8 均质阀

1—阀座; 2—冲击环; 3—阀; 4—均质前食品;  
5—均质后食品

缝挤出,效果能使 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子占99%以上,达到均质目的。均质阀结构如图8所示。

#### 1.5.5. 热交换器

1.5.5.1. 板式热交换器 通常采用不锈钢材料,每对板形成一个薄膜室,组合各对板形成两种不同温度液体(或蒸汽)的薄膜室,并集中通往两组出入口,可根据需要的交换面积组合需要的板的对数,每对板中间以胶圈密封。由于交换效率高,速度快,用途非常广泛。

(1) 加热 以蒸汽加热用水,热水可用于溶糖、设备消毒等;以热水(或水蒸气)加热物料,如果渣、乳饮料等的杀菌、灭酶;以及真空浓缩、超高温灭菌等的预热。

(2) 冷却 以冷媒冷却水,如汽水碳酸化用水;以冷水(或冷媒)冷却物料,如杀菌或灭酶后的物料冷却;以及芳香回收的蒸汽冷凝等。

(3) 交换 以不同温度的物料换热,如对需要加热的物料和需要冷却的物料预先交换热能,以节约整个生产线的热能损失。

1.5.5.2. 套管式热交换器 板式热交换器常用于瞬间杀菌,不适用于保温。保温时间较长时多用套管式热交换器,可以根据保温时间、流量来决定套管长度。可以维持连续生产。

1.5.5.3. 列管式热交换器 常用于高压蒸汽超高温灭菌,也作为蒸汽(芳香回收)冷凝器使用。

#### 1.5.6. 灌装系统

1.5.6.1. 玻璃瓶洗瓶机 本机主要用于回收瓶。洗液用热碱水,方式为浸冲式。根据去污和杀菌的需要,空瓶接触碱水的时间必须足够,由此决定机器的转数。它的产量大小决定于每排的瓶数乘以转数(每单位时间排数)。常用的洗瓶机有单端(出入口在一端)和双端(出入口各一端)两种。单端占地少,装链空载少,但出入口在一端,脏瓶、净瓶不能隔离;双端则相反。如图9和图10所示。

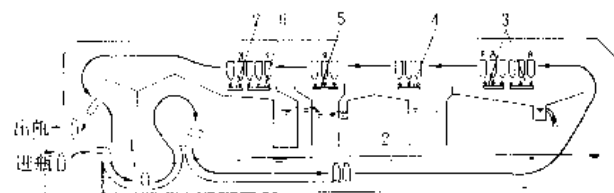


图9 单端浸冲式洗瓶机示意图

1—预浸泡槽; 2—NaOH浸洗槽; 3—第一次NaOH冲洗;  
4—第二次NaOH冲洗; 5—第二次回收水洗涤;  
6—第一次回收水洗涤; 7—清水最后洗涤

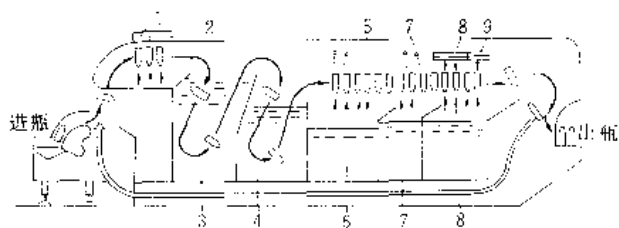


图10 双端浸冲式洗瓶机示意图

- 1—一次喷洗(25℃); 2—二次喷洗(50℃);  
3—第一次碱液浸瓶(70℃); 4—第二次碱液浸瓶(70℃);  
5—高端液洗剂喷洗(70℃); 6—碱液喷洗(70℃);  
7—水喷洗(50℃); 8—水喷洗(25℃); 9—最后水喷洗

1.5.6.2. 等压式灌装机 本机主要用于灌装碳酸饮料。等压式灌装机通往瓶中有3条通路,一条通往料槽液面以上的通气管,一条和液料相连通往位于液料下面的料管,第三条是通往大气的排气管。当瓶子被推上升,顶住阀门造成密封后,第一条管打开,料槽液面以上的气压即流入瓶中,造成等压。这时瓶中的气压升高,打开第二条料管,料液由于重力流入瓶中,瓶中原有空气即由第一条管上升回料槽上面。瓶中液面上升至封闭气管口时,瓶中剩余空气不能再回料槽,致使瓶中液面也停止上升。这时灌装机已转到出口处,触动阀门,料管与气管同时关闭,然后打开排气管,泄去瓶中压力,瓶子降下,送往轧盖机封盖。等压灌装机也适用于装塑料瓶和装罐。如图11、图12所示。

灌装管有各种形式,最常用的为直投型,最高流速可达90ml/s。喷嘴型有长管型和短管型两种,它们的气管回路和料管位置不同,短管的套管中心为气管回路,周边为料管,长管型正相反。喷嘴型流速低,最高为50ml/s。如图13所示。另外还有梨形阀型和螺线型,是不用排气的灌装方法。

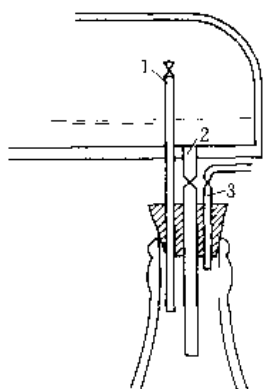


图11 等压式灌装示意图

- 1—通气管; 2—料管; 3—排气管

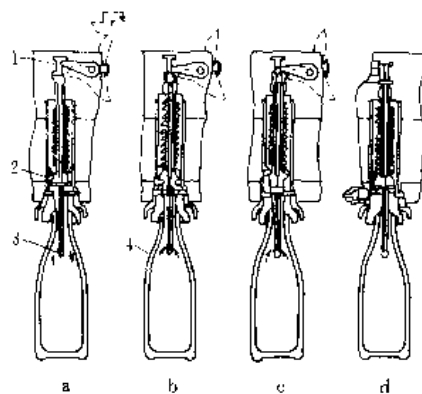


图12 等压式灌装过程

- a. 反压; b. 灌装; c. 封闭气孔; d. 放气  
1—灌装阀; 2—流体阀; 3—气孔; 4—液流

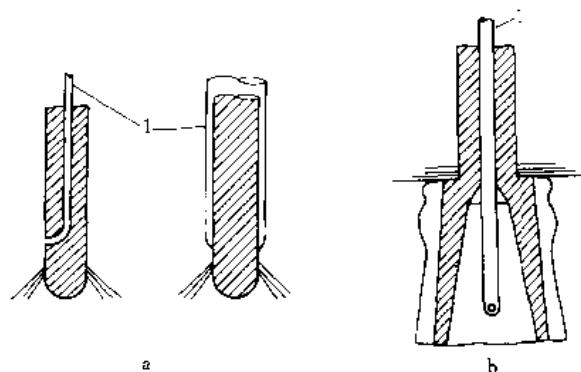


图13 灌装嘴的型式

- a. 喷嘴型灌装管; b. 直投型灌装管  
1—反压力和气体回路

1.5.6.3. 常压灌装机 常压灌装机结构较简单,通常采用容量定量法,少数也有液位定量法的。常见的容量定量机为量杯型,当量杯沉于料槽液面下时,料液可装满杯,当瓶口插入料液下流的料管中时,量杯同时被瓶口托住上升推出液面,下流料管阀门开启,量杯中料液流入瓶中。本机适于除碳酸饮料外的各种饮料。如图14所示。

1.5.6.4. 加压灌装机 加压灌装机是指唧筒型灌装机,其定量方法是调节活塞进程,适用于较粘稠的饮料或小包装饮料。

1.5.6.5. 负压灌装机 非碳酸饮料采用负压灌装机的较多,这种机械多数用液位定量,一种负压机是利用真空泵将瓶中封闭的空气抽出,造成负压,然后用虹吸原理将料槽中料液抽入瓶中,停止负压时,瓶中余料返回料槽至瓶中液位与料槽液面相同为止。

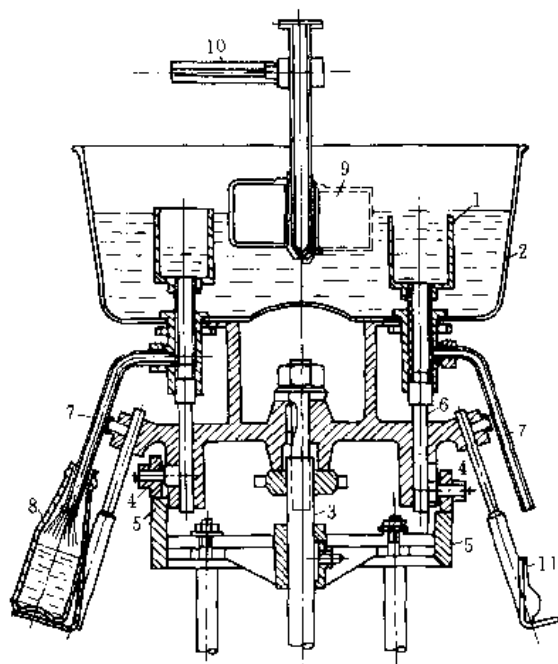


图14 具有量杯的注液机

- 1—量杯；2—液槽；3—轴；4—滚轮；5—凸轮；  
6—升高推进轴；7—灌装管；8—瓶；9—浮标；  
10—进液管；11—支座

1.5.6.6. 皇冠盖封盖机 这类机械主要由两部分构成，一部分为瓶盖选择机构，通常瓶盖由储盖斗下滑至滑道时，经过选择机构选出正反面一致的瓶盖；另一部分为轧盖机构，通过内部为锥形的轧盖环把瓶盖压在瓶口

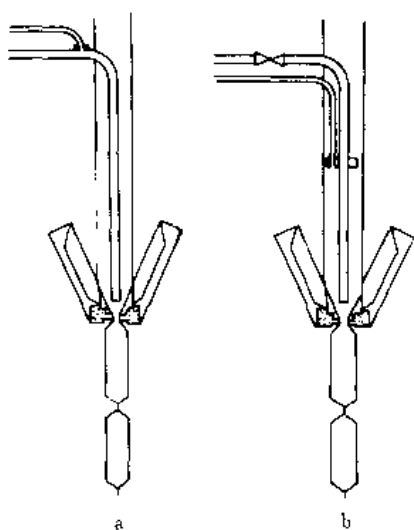


图15 纸盒包装机注入阀  
a. 充气式；b. 定流阀式

上，把瓶盖外张的盖齿压紧，包住瓶口，达到密封。

1.5.6.7. 铝螺口盖(或附防盗圈)封盖机 这类机械封盖机构为一个旋转的滚轧轮。当平面的铝盖套在具有螺纹的瓶口上之后，滚轧轮即转动把铝盖按瓶口的螺纹轧紧。

1.5.6.8. 纸盒包装机 这类包装机适用性广泛，除碳酸饮料外，果汁饮料、乳类饮料、茶饮料等均能用这种包装。主要机构一是制盒机构，二是灌装机构。卷筒的复合材料经由过氧化氢灭菌，送至制盒机构成型，在灭菌后的无菌包装室内灌装，再经制盒机构封顶、剪断，即成成品。这类包装机有多种，也有两个机构分开、各自操作、不连续的设备。纸盒包装机注入阀如图15所示。

### 1.5.7. 杀菌机

杀菌机有两类，一类为产品包装前杀菌，一类为包装后杀菌。

#### 1.5.7.1. 产品直接杀菌机

(1) 高温瞬时杀菌机 (HTST) 其主要机构为板式热交换器，适用于100℃以下(通常为酸性饮料)的饮料杀菌。常分为升温(预热)、保温(杀菌)和冷却(或不冷却)3段。如果需要较长时间保温，则在第二段加入保温套管，延长保温时间。

(2) 超高温杀菌机 (UHT) 其主要机构为列管热交换器，热源为高压蒸汽，通常用于非酸性的饮料杀菌，如豆乳、植物蛋白饮料等。

#### 1.5.7.2. 产品包装后杀菌机

(1) 热水喷淋式杀菌机 该杀菌机也称作隧道式杀菌机，产品(瓶或罐)由传送带输入隧道，在隧道内以热水喷淋，淋水在下面收集，加热返回上面再喷淋，热水温度和保温时间决定于隧道长短及传送带速度。此机适用于酸性饮料的杀菌，也可用于低温灌装(0~4℃)的饮料提高温度(40℃)，避免装箱后瓶(罐)外露水的生成。

(2) 高温杀菌机 该杀菌机通常作批量式杀菌，为卧式圆筒，有轨道，可推入批量产品，以高压蒸汽加热，适用于非酸性饮料的杀菌。

### 1.5.8. 贴标机和印码机

1.5.8.1. 贴标机 由于玻璃瓶印刷、两片罐及三片罐的印刷和热缩膜的印刷等的普及，纸标贴标机的应用范围已极大地缩小了。目前应用的贴标机有圆柱形容器贴标机和异型容器贴标机两类。

(1) 圆柱形容器贴标机 本机结构比较简单，主要有粘着剂刷、标盒和能使瓶(罐)在传送带上滚动前进的机构以及抚标机构。标签有360°长和非360°长的区别，有的机械可同时粘贴两个标签(瓶颈、瓶身)。此种机械的速度比异型容器贴标机要高，但仍不能与高速灌装机



配合。

(2) 异型容器贴标机 本机因为异型瓶不能连续滚动贴标,而必须逐个定位,贴标、标签输送也必须同步,结构比较复杂。

1.5.8.2. 印码机 本机目前通用的为喷墨型(或称不接触型)激光打码机。它由两部分组成,一部分为编码器,由手动选择适用的号码;另一部分为喷墨机构,可用于瓶盖或罐底日期码、批号码的打印。

### 1.5.9. 卸、装箱机

(1) 玻璃瓶卸、装箱机 本机主要用于空瓶由塑料箱(或纸板箱)提出,置于传送带上,或将成品由传送带上提入塑料箱(或纸板箱)中。主要机构一是排列机构,将瓶子排列成行,通常排成 $4 \times 6$ 瓶,适合箱子的空档间距和抓头间距。二是抓头( $4 \times 6$ )组,抓头用气囊式,以充、泄气来进行气囊的抓紧和放松。还有的用金属或塑料夹代替气囊抓头,整个抓头组作提上-移位-放下的动作,进行卸、装箱工作。

另一种卸箱机构适用于半高箱,即不用抓头,而用更简单的斜轨,在箱子向前运动当中,斜轨卡住瓶口向上将瓶子提出,与箱子分离,再放置于较高位置的传送带上。另一种装箱机构也可以不用抓头,而是在瓶子经排列后,一次漏下,经导片装入下层的箱子内。

(2) 纸板箱先装后成型的装箱机 本机常用于包装罐装成品。成品排列成行后,进入未成型的底层纸板,经机械折叠四壁,封顶,便成为整箱成品,再加封条,或折叠半高四壁,再经热缩薄膜包住。

## 2. 碳酸饮料

### 2.1. 概述

#### 2.1.1. 起源与现状

1868年英国化学家约瑟夫·普利思莱创造了把二氧化碳溶解在水中达到天然碳酸型矿泉水的效果,开始了碳酸饮料的萌芽。1820年德国药剂师史特鲁夫制造人工矿泉水成功,命名为苏打水。数年后,添加甜、酸和香味方面及机械方面有了很大程度的改进和提高,逐步形成了碳酸饮料工业。开始时曾被称为“蒸汽水”(steam water)、“空气水”(aerated water),或借称为“矿水”(mineral water),中国俗称为汽水。

19世纪末,汽水开始传入中国,上海正广和公司于1893年建成泌药水厂(后改名为泌乐水厂,20年代改称荷兰水)。20年代初,在天津、青岛、沈阳等地均建有汽水厂,当时产量不过1000t以上。30年代后,汽水工业大幅度增长,到50年代初,期终产量已达到20kt以上。70年代初,汽水产量为100kt(平均每人年消耗

0.125L)。到1991年软饮料产量为4000kt,其中碳酸饮料为3000kt(比重下降为75%)。1994年软饮料为6290kt,其中碳酸饮料为3140kt(比重又下降为50%),平均每人年消耗为3.15L。

#### 2.1.2. 定义与特性

碳酸饮料为含有至少2倍以上容积二氧化碳的软饮料,是工业化最早、占市场比重最大的软饮料。它能经久不衰的原因,除原料易得、价格低廉、生产周期短、设备速度高、品种口味丰富易换、包装规格方便多样等之外,碳酸饮料本身具有不可替代的清凉解渴作用,当饮用碳酸饮料时,二氧化碳溶于水中所形成的碳酸在体温下发生分解,能吸收体内的热量,给予清凉感觉。此外,碳酸饮料给予口腔以碳酸的刺激口味,使饮料清爽可口。另外,由于二氧化碳能协助香气挥发,使饮料口味丰满充盈。

### 2.2. 分类

以口味品种分类,通常分为:

- ① 果味汽水;
- ② 果汁汽水;
- ③ 植物原料汽水;
- ④ 其他汽水。

(1) 果味汽水 汽水进入加味的时候,最通行的是柠檬香味(lemonade)。30年代开始出现柠檬-白柠檬(lemon-lime)香味,后来成为主流,几乎替代了柠檬味成为果味汽水的主要品种。随着香精仿真技术的发展,果味汽水出现了许多品种,如橙、桔、苹果、菠萝、香蕉、草莓、蔓越桔、树莓、樱桃、黑加仑、葡萄、梨、桃、杏味等。

(2) 果汁汽水 30年代开始流行在汽水中加入部分果汁的办法,以改进口味。开始是加橙汁,这种汽水直到现在仍然占有重要地位。后来几乎所有的柑桔属水果都生产了果汁汽水,如柚子汁、白柠檬汁等等。40年代为了配合果汁汽水,也开发了浑浊型香精(乳化香精)等。

(3) 植物原料汽水 包括沙士(sarsaparilla)、根啤(rootbeer,含有冬青、白桦、茴香、丁香、豆蔻等),以及辣味的干姜(giugerale,含有辣椒)、姜啤(gingerbeer,含有姜油),苦味的汤力(tonic,加入奎宁,但苦味的柠檬汽水是加入柚皮甙)等。最出色的是可乐汽水的形成。可乐(cole)汽水主要原料为可乐果(kola)的提取物,可口可乐中还有古柯叶(coca)除去可卡因的提取物。可乐汽水含有咖啡碱,以白柠檬和肉桂的香味为主。干姜汽水过去可代酒饮用,现在常与白兰地酒兑饮。汤力常与杜松子酒兑饮(tonicgin)。

(4) 其他汽水 包括不加香的苏打水(常用作烈酒的稀释剂)、香草风味(即香草素, vanilla)、奶油风味

(ice cream soda)、仿焦面包发酵的葛瓦斯(KBAC),以及由此而发展成的混合香味的果子蜜汽水等,有的还在流行。但过去常用的泡沫剂(heading,即皂角)现已没人使用了。

(5)“新一代饮料” 国外流行的新一代饮料实际上已超出了汽水定义的范围,如充二氧化碳的果汁、加味的矿泉水等。有些从鸡尾酒发展成的饮料,如柠檬汽水加啤酒(香地,shandy)、果汁或果味加葡萄酒(cooler),都已经不能算作碳酸饮料了。

## 2.3. 生产工艺

### 2.3.1. 水的处理

碳酸饮料是配制型饮料,所以各成分的质量直接影响最终产品的质量。水的比例常占 90%以上,因此对工艺用水要求是很严格的。水必须无色无味,澄清透明。水中悬浮物能影响碳酸化,使汽水无气;水中杂味可能来自化学污染(包括自来水加氯的氯味)、微生物污染(鱼腥味)、矿油污染(碳氢化物)、硫化物(硫化氢)等;藻类能产生坏味和沉淀;碱度能中和汽水种的酸度,影响口味以及降低汽水的保存期;总固形物过高会有咸味;而铁、锰能产生沉淀以及坏味。

处理方法有多种,通常采用传统的标准化学处理法,包括加氯(杀菌及氧化有机物)、加石灰(降低碱度)、混凝、沉淀、沙床过滤、活性炭过滤(脱氯)、精滤等步骤。它的优点是能保证水达到标准,不浪费水源和将各步骤组合成一套设备,但过滤胶体的能力不如反渗透法。水中杂质的影响及处理方法见表 15。

表 15 水中杂质的影响及处理方法

| 项 目     | 最高含量   | 主要影响               | 处理方法        |
|---------|--------|--------------------|-------------|
| 浊度      | 5 度    | 坏味、褪色              | 混凝、沉淀、氯化    |
| 味和嗅     | 无      | 坏味                 | 混凝、沉淀、氯化    |
| 藻类及原生动物 | 无      | 坏味、腐败、沉淀           | 混凝、沉淀、氯化    |
| 细菌及酵母   | 无      | 坏味、腐败、沉淀           | 混凝、沉淀、氯化    |
| 有机物     | 无      | 坏味、腐败、沉淀           | 混凝、沉淀、氯化、臭氧 |
| 铁或锰     | 0.1ppm | 坏味、褪色              | 离子交换        |
| 碱度      | 50ppm  | 中和汽水种的酸度           | 加石灰、氢离子交换   |
| 总固形物    | 500ppm | 氯化物过高有咸味,硫酸盐过高有微咸味 | 离子交换        |

### 2.3.2. 二氧化碳及碳酸化

制取二氧化碳的方法有多种:①采集天然气;②从钢厂、化学厂或发酵厂回收气;③燃烧焦炭、石油等。历史上汽水厂曾自制二氧化碳,是在铅反应器中用硫酸和碳酸氢钠反应生成。燃烧制得的二氧化碳通常用碳酸钠溶液或其他有机物吸收二氧化碳气而与杂质分离。发酵厂回收气常带有杂醇油等有机杂质,通常采用高锰酸钾溶液氧化而溶于水去除,一般用的净化器除高锰酸钾外,还用活性炭吸附杂质。

购买的二氧化碳多为液体,装于耐压钢瓶内,或以槽车运送,也可以固体形式(干冰)出售,大型汽水厂多备有大型贮气罐,可直接接槽车,或接钢瓶组合架(或连接净化器)。贮气罐可作一级降压设备,如用干冰则须有气化设备。

碳酸化度(含气量)通常是以若干倍容积二氧化碳溶于 1 倍容积的水来计算的。二氧化碳在水中的溶解度在温度为 15.5℃、101.3kPa(1atm,表压为 0)其容积为 1:1,即称为 1 倍容积。随着压力的增加,溶解度也增加,在 506.5kPa(5atm)以下,每增加 101.3kPa(1atm),大约增加 1 倍容积,但温度如果降低,则碳酸化度也可升高。二氧化碳的密度为 1.97g/L,所以 3 倍容积的碳酸饮料含二氧化碳约为 6g/L。

碳酸化过程包括水的脱气(空气)、冷却、二氧化碳调压和水气混合。

脱气的方法传统上采用真空的方法。近来也有采用预碳酸化的方法,用二氧化碳驱去水中溶解的空气。

水的冷却方法由于用不同设计的混合机而有不同:①进入混合机前,先经热交换器冷却到所需温度(例如 2℃);②水在混合机内设置的热交换器上边冷却一边与二氧化碳混合;③混合好的饱和溶液再度冷却,以产生过压力,二氧化碳经过降压阀调到所需压力,与水混合进行碳酸化。

碳酸化的方式随设备不同有多种方式:①冷水和二氧化碳分别通过可变管径的泵一同进入吸收塔,进行碳酸化,再进入带有搅拌的容器内;②冷水喷雾或流成薄膜进入充满二氧化碳具有一定压力的容器内,进行水气混合;③冷水与二氧化碳通过文丘里管进行水气混合,再进入容器。

### 2.3.3. 糖浆制造

一定量的砂糖,先溶于水中(通常溶于 85℃热水中),再进行过滤冷却等操作成为单糖浆(糖度约为成品糖度的 4~5 倍)。过滤,在历史上用棉纤维作为介质,现在通常用滤纸,糖浆中加助滤剂(例如硅藻土),先在滤纸上预涂一层助滤剂作为过滤介质,如果砂糖色泽稍差,还可以加入活性炭帮助脱色。

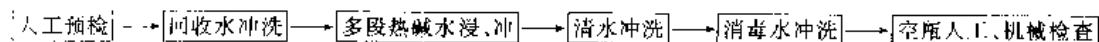


图 16 一般洗瓶工艺过程



图 17 碳酸饮料的灌装生产线

单糖浆加入添加剂(包括非糖甜味剂、酸味剂、防腐剂、香味剂、色素等),混合均匀即成为终糖浆。终糖浆的糖度应调成与灌装时糖浆与碳酸水的容积比例相适应。在特许灌装制度(Franchise)的系统内,添加剂常预先按配方制成“主剂”或“浓缩液”供应装瓶厂制造终糖浆使用。

终糖浆在灌装厂再加一定比例碳酸水即成为最终产品——汽水,或直接供应散装零售机(常见的现调机用纸杯零售)使用。采用先制成糖浆在灌装时再稀释成汽水的方式,是由于糖浆浓度高,易于贮存。

## 2.4. 包装

### 2.4.1. 玻璃瓶的洗涤

汽水的传统包装是玻璃瓶,玻璃瓶可以作为一次性使用包装,但大多数仍为回收瓶。多次使用的包装,虽然在生产过程中和流通过程中会增加不便以及难以远销,但回收瓶汽水价格低廉仍为其很大的优点。

回收瓶需要去污、杀菌等处理后才能重新灌装,所以洗瓶机庞大复杂,为生产线上占用资金最高的设备。洗瓶剂通常用碱,选择碱的条件要考查去污力、杀菌力、润湿力、易冲去性等条件。其中杀菌力最强、去污力也好的当推烧碱(NaOH),通常用3.5~4%的碱液。为了增强其他能力(如易冲去性),有的用复碱,如60%烧碱、40%纯碱( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )或 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;还有的用复合磷酸钠或焦磷酸钠以增强对水的软化能力,避免瓶子在热碱水中冲洗时结垢;近来又有用复合葡萄糖酸钠的。洗瓶用碱不可过浓,以免腐蚀玻璃。通常为了杀菌,碱液要加温到60~65℃,瓶子和碱液的接触时间通常不低于10min。

历史上洗瓶要经浸泡、毛刷刷洗、清水冲洗3个阶段。目前带毛刷洗瓶机因采用间歇式和步进式结构复杂不能高速、被污染或割碎的毛刷不能及时更换等缺点,已趋淘汰。一般洗瓶过程如图16所示。

人工预检是为了将不能用洗瓶机清洗的特殊污染瓶检出,以及除掉瓶口有盖或瓶中插有吸管等杂物,不便送入洗瓶机。

一次性的玻璃瓶,由于是新瓶,清洗比较简单,可以只用清水冲洗,还可以使用压缩空气干洗。

### 2.4.2. 灌装方式

汽水装瓶方式有两种。传统的方式为现调式即两次灌装。先将终糖浆通过灌糖浆机,灌注一定容量的糖浆于瓶中,再经灌水机灌注碳酸水。其优点为:①可灌注较大粒子的成分;②易于分别清洗管线。但因其:①调节糖浆与碳酸水量比的影响因子过多,很难保证每瓶的产品完全一致;②碳酸水的碳酸化程度需略高,以补充糖浆的未碳酸化部分;③灌装后成品需再用机械摇匀等方面的因素影响,使这种灌装方式的产品稳定性不能很理想。

现在通用的方式为预调式即一次灌装。终糖浆与水先通过一定的混比设备(齿轮泵式、活塞泵式、静压式、文丘里管式)按一定的比例混匀,再送入混合机进行碳酸化,灌装时一次装瓶。其优点是无论瓶子容积是否准确,灌装时液位是否有差别,以及采用不同规格的容器,均不影响糖浆与碳酸水的比例。

一次性包装包括聚酯瓶和两片罐,灌装采用预调式。

大型设备为了保证卫生要求,通常采用封闭加压系统进行清洗和消毒(CIP)。

### 2.4.3. 灌装生产线

灌装生产线的一般过程如图17所示。

对罐装的碳酸饮料在加封拉开盖后,用γ射线检查液位,喷印编码时是底部朝上,装箱前也要温罐(40℃)。

散装汽水零杯售卖机,通常称为现调机(postmix),除喷射部分(dispenser)外还包括冷却机构、水的过滤除菌机构(超滤)、糖浆桶、二氧化碳气瓶等部分。

## 2.5. 标准及品质控制

### 2.5.1. 产品标准

中国碳酸饮料标准对感官指标、理化指标和卫生指标的要求如表16~表18所示。

表 16 碳酸饮料的感官指标

| 项 目 |     | 果 汁 型                         | 果 味 型                            | 可 乐 型                     | 低 热 量 型                 | 其 他 型                   |
|-----|-----|-------------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 色 泽 |     | 应接近与品名相符的鲜果的色泽                | 应接近与品名相符的鲜果或果汁的色泽                | 深棕色或无色                    | 具有与品名相符的色泽              | 具有与品名相符的色泽              |
| 香 气 |     | 具有该品种鲜果的香气,香气协调柔和             | 具有近似该品种鲜果的香气,香气较协调柔和             | 具有可乐果及水果应有的香气,香气协调柔和      | 具有该品种应有的香气,香气较协调柔和      | 具有该品种应有的香气,香气较协调柔和      |
| 滋 味 |     | 具有该品种鲜果汁的滋味,味感纯正、爽口,酸甜适口,有清凉感 | 具有近似该品种鲜果汁的滋味、味感较纯正、爽口,酸甜适口,有清凉感 | 口味正常,味感纯正、爽口,酸甜适口,有清凉、杀口感 | 具有该品种应有的滋味,味感纯正、爽口,有清凉感 | 具有该品种应有的滋味,味感纯正、爽口,有清凉感 |
| 外 观 | 清汁类 | 透明,无沉淀                        |                                  |                           |                         |                         |
|     | 浑汁类 | 均匀浑浊,浊度适宜,允许有少量果肉沉淀           |                                  |                           | 浑浊均匀,浊度适宜,允许有少量沉淀       |                         |
| 杂 质 |     | 无肉眼可见的外来杂质                    |                                  |                           |                         |                         |

表 17 碳酸饮料的理化指标

| 项 目                    |                | 果 汁 型        |       |    | 果 味 型 |       |       | 可乐型  | 低热量型          | 其他型   |
|------------------------|----------------|--------------|-------|----|-------|-------|-------|------|---------------|-------|
|                        |                | 柑桔           | 柠檬    | 其他 | 柑桔    | 柠檬    | 其他    |      |               |       |
| 可溶性固形物<br>(20℃,折光计法),% | 全糖             | ≥9.0         |       |    |       |       |       |      | <4.5          | ≥9.0  |
|                        | 低糖             | ≥4.5         |       |    |       |       |       |      |               | ≥4.5  |
| 二氧化碳气容量<br>(20℃时容积倍数)  |                | ≥2.0         |       |    | ≥2.0  | ≥2.5  | ≥2.0  | ≥3.0 | 按相应型气<br>容量要求 | ≥2.0  |
| 总酸,g/L                 | 以 1 分子柠<br>檬酸计 | ≥1.00        | ≥0.60 |    | ≥1.00 | ≥0.60 | ≥0.80 |      | 按相应型总<br>酸要求  | ≥0.60 |
|                        | 以磷酸计           | ≥0.45        |       |    |       |       |       |      |               |       |
| 咖啡因,mg/L               |                | <150.00      |       |    |       |       |       |      |               |       |
| 甜味剂                    |                | 按 GB 2760 规定 |       |    |       |       |       |      |               |       |
| 防腐剂                    |                | 按 GB 2760 规定 |       |    |       |       |       |      |               |       |
| 着色剂                    |                | 按 GB 2760 规定 |       |    |       |       |       |      |               |       |

表 18 碳酸饮料的卫生指标

| 项 目               | 指 标   |
|-------------------|-------|
| 菌落总数,个/ml         | ≤ 100 |
| 大肠菌群,个/100ml      | ≤ 6   |
| 致病菌(指肠道致病菌、致病性球菌) | 不得检出  |
| 砷(以 As 计),mg/kg   | ≤ 0.2 |
| 铅(以 Pb 计),mg/kg   | ≤ 0.3 |
| 铜(以 Cu 计),mg/kg   | ≤ 5.0 |

## 2.5.2. 品质控制

## (1) 水处理检查项目

- ① 感官项目:色度、浊度(5°)、嗅、味;
  - ② 金属离子项目:铁、锰(<0.1ppm);
  - ③ 可溶性固形物项目:碱度<50ppm,硬度<200ppm,总固形物<500ppm;
  - ④ 游离氯:<0.1ppm;
  - ⑤ 标准化学软化法控制项目:2P-M-2~7ppm;
  - ⑥ 反渗透或电渗析控制项目:电阻率或电导率。
- (2) 终糖浆检查项目

- ① 感官项目：色、浊度、嗅、味；
- ② 糖度：白利度 ( $^{\circ}\text{Bx}$ )；
- ③ 糖浆工艺控制项目：溶糖温度、冷却温度、糖浆总容积。

#### (3) 洗瓶工艺控制项目

- ① 洗瓶碱液：浓度、温度、清洁度；
- ② 洗瓶冲洗水：喷射压力；
- ③ 洗瓶后残余水：碱度；
- ④ 洗瓶后缺陷：杂质、破裂。

#### (4) 碳酸化工艺控制项目

- ① 水冷却温度；
- ② 碳酸化压力及空气含量。

#### (5) 装瓶工艺控制项目 碳酸水与糖浆的比例。

#### (6) 成品检查项目

- ① 感官检查项目：色、浊度、嗅、味；
- ② 糖度：白利度 ( $^{\circ}\text{Bx}$ )；
- ③ 酸度：含量 (%)；
- ④ 碳酸化度：含气量倍数；
- ⑤ 强制性检查项目：有限量规定的有害金属离子含量、添加剂含量、微生物（杂菌、大肠菌、致病菌、霉菌及酵母菌）含量；
- ⑥ 瓶装人工逐瓶目测项目：杂质、液位、封盖、破裂。

### 3. 果汁及果汁饮料

#### 3.1. 概述

果汁是由新鲜水果（少数采用干果）经挑选和洗净、榨汁或浸提等方法制得的汁液。它实质上是水果细胞中液泡汁液的成分，是水果的精华部分。果汁的营养价值高，风味好，容易被人体吸收，有的还有一定的保健、医疗效果。果汁饮料是以果汁为基本原料，加入处理水、糖、酸、香精等调配的饮料。

水果作为人类的食物资源，倍受喜爱，榨取果汁饮用已有 6000 年的历史。但是作为一种大规模生产的工业化的产品，是近 30~40 年的事情。在这一段时间里，浓缩果汁的制造和保藏工艺日趋完善，特别是广泛地采用了浓缩果汁作为中间产品，从而使果汁制品在国际食品贸易中活跃起来，而消费者食物结构的改变和良好的国际贸易环境也对果汁工业的发展起了良好的推动作用。在果汁消费大国如美国、德国，年人均消费量在 35L 左右，许多国家和地区的果汁消费量在逐年增长。中国的果汁加工近年也有了较大的发展，如位于山东半岛的中鲁果汁食品工业公司，现已发展成为亚洲的最大的苹果浓缩汁加工企业。但从整体上来说，由于起步较晚，中国果汁工业的发展还比较缓慢，在今后的时间里，随着经济的发展，中国的果汁工业将会有较大的发展。

#### 3.2. 分类

对果汁和果汁饮料的分类，各国采取的方法不一，有的将水果原汁单独划为一类而不纳入软饮料的范围，分类方法各有所长，亦各有所短。中国的果汁和果汁饮料从总体上纳入软饮料，构成果汁和果汁饮料类。其分类方法如下。

(1) 原果汁 原果汁包括有 3 个方面的含义：①用机械方法（如榨汁工艺）将水果加工制得的未经发酵的汁液，并具有该种水果原有的色泽、风味及可溶性固形物含量的制品；②用渗滤或浸提工艺将水果加工制得的汁液，并用物理分离方法除去加入的水量所制得的具有该种水果原有的色泽、风味及可溶性固形物含量的制品；③在浓缩果汁中加入与该种原果汁在浓缩过程中所失去的天然水分等量的水所制得的具有与上述两项相同特征的制品。

(2) 原果浆 包括两个方面的含义：①用打浆工艺将整只水果或水果的可食部分制得的没有除去汁液的、未发酵过的并具有该种水果原有的色泽、风味及可溶性固形物含量的制品；②在浓缩果汁中加入与该种原果汁在浓缩过程中所失去的天然水分等量的水所得的具有与上项所述相同特征的制品。

(3) 浓缩果汁 包括两个方面的含义：①用物理分离方法从原果汁中除去一定比例的天然水分后所制得的并具有该种原果汁应有特征的制品；②用渗滤或浸提工艺将水果加工所制得的汁液，用物理分离方法除去加入的水量和果实中一定比例的天然水分所制得的并具有该种原果汁应有特征的制品。

(4) 浓缩果浆 用物理分离方法从原果浆中除去一定比例的天然水分所制得的并具有该种原果浆应有特征的制品。

(5) 果汁饮料 原果汁（或浓缩果汁）加入糖液、酸味剂等调制而成的清汁或浑汁制品，其成品原果汁含量不低于 10%（重量/体积）。如含有两种以上原果汁，则称为混合果汁饮料。

(6) 果浆饮料 原果浆（或浓缩果浆）加入糖液、酸味剂等调制而成的制品，其成品原果浆含量不低于 30%（重量/体积）；对于高酸度水果、汁少肉多的水果、风味强烈的水果，其成品原果浆含量不低于 20%（重量/体积）。如含有两种以上原果浆，则称为混合果浆饮料。

(7) 果肉果汁饮料 原果汁（或浓缩果汁）中加入柑桔类的砂瓢或其他水果经切细的果肉、糖液、酸味剂等调制而成的制品。其成品原果汁含量不低于 10%（重量/体积），果粒含量不低于 5%（重量/体积）。

(8) 高糖果汁饮料 用原果汁（或浓缩果汁）经糖液、酸味剂等调制而成的含糖较高的稀释后饮用的制品。其原果汁含量不少于 5.0%（重量/体积）（乘以本产

品标签上标志的稀释倍数);总含糖量不少于8.0%(以转化糖计)(乘以本产品标签上标志的稀释倍数)。如含有两种以上果汁,则称为高糖混合果汁饮料。

### 3.3 生产工艺

#### 3.3.1 原料的选择和洗涤

选择优质的制汁原料,是果汁生产的重要环节。首先要选择原料品种,一般来说,质量要求为:①供制汁的原料应有良好的风味和芳香,色泽稳定、酸度适中,并在加工和贮存过程中仍然保持这些优良品质,无明显的不良变化;②汁液丰富,取汁容易,出汁率较高;③原料新鲜,无烂果。采用干果原料时,干果应该无霉烂果和虫蛀果。

榨汁前,为了防止榨汁时杂质进入果汁,必须将果实进行充分洗涤,一般采用喷水冲洗。对于农药残余量较多的果实,可用稀酸溶液或洗涤剂处理后再用清水洗净。洗涤也是减少微生物污染的重要措施。对于带皮榨汁的原料,充分洗涤就显得更为重要。洗涤后由专人再将病害果、未成熟果、枯果和受伤果剔除。

#### 3.3.2 榨汁和浸提

榨汁是制汁生产的重要环节,含果汁丰富的果实大都采用压榨法来提取果汁,含汁液较少的果实如山楂等可采用加水浸提的方法来提取果汁。除了柑桔类果汁和带果肉果汁外,一般榨汁生产常包括破碎工序。

3.3.2.1. 破碎和打浆 榨汁前的破碎是为了提高出汁率,尤其是皮、肉致密的果实,破碎工序更是必要的。果实破碎程度要适当,破碎后的果块应大小均匀。果块太大出汁率低;破碎过度,果块太小,造成压榨时外层的果汁很快地被压榨出,形成了一层果渣厚皮,使内层果汁流出困难,反而降低了出汁率。破碎程度视果实品种而定,破碎果块大小可以通过调节机器来控制。加工带果肉果汁广泛采用打浆破碎操作,打浆是在打浆机中进行,果肉浆从圆筒筛中渗出,筛眼大小可根据产品要求进行调节。

3.3.2.2. 榨汁前预处理 预处理的目的在于提高出汁率,果实品种不同所采用的预处理的方式也不相同。一般有如下两种处理方法。

(1) 加热处理 对红色葡萄、红色西洋樱桃、李等,破碎后的果浆进行加热处理可使细胞原生质凝固,改变细胞的通透性,同时使果肉软化、果胶质水解,降低汁液粘度,因而有利于出汁率的提高。加热还有利于色素和风味物质的渗出,并能抑制酶的活性。一般的处理条件为60~70℃下15~30min。带皮橙类榨汁时,为了减少汁液中果皮精油的含量,可预煮1~2min。对于宽皮桔类,为了便于去皮,也可在95~100℃热水中烫煮25~45s。

(2) 加果胶酶处理 果胶酶可以有效地分解果肉组织中的果胶物质,使果汁粘度降低,容易榨汁过滤,提高

出汁率。添加果胶酶时,要使之与果肉均匀混合,根据原料品种控制酶制剂的用量,并控制作用的温度和时间。

3.3.2.3. 榨汁 榨汁方法依果实的结构、果汁存在的部位和组织性质以及成品的品质要求而异。大多数水果其果汁包含在整个果实中,一般通过破碎就可榨取果汁,但某些水果如柑桔类果实和石榴果实都有一层很厚的外皮,如采取破碎榨汁,会使果皮中的不良风味带入果汁中。柑桔类果实外皮中的精油含有极容易变化的柠檬烯,容易生成萜烯类物质而产生萜烯臭,果皮、果肉囊衣和种子中存在柚皮苷和柠檬碱等导致苦味的成分,为了避免上述物质大量地进入果汁中,这类果实采取逐个榨汁的方法,而且在压榨时的压力不宜过大,以免大量的囊衣渣滓和外皮进入果汁中。石榴皮中含有大量单宁物质,需先去皮后榨汁。榨汁用设备的种类很多,有螺旋榨汁机、裹包式压榨机、离心分离式榨汁机;对柑桔类水果有布朗公司的剖分式系列榨汁机、FMC柑桔全果榨汁机;大型生产苹果汁的压榨设备有Bucher公司生产的HP系列榨汁机、带式榨汁机等。

3.3.2.4. 浸提 浸提常是对果汁含量少或采用压榨难以取汁的果实所采用的方法。像山楂、大枣、酸枣、梅等果实,在果实破碎后,加入一定量的水分,在一定温度下,经过一定时间,将果实中的可溶性成分浸出。传统上所用的温度高、时间长,不利于保留果实中的营养成分和色香味成分。现今,生产者对不同的果实研究各种不同的浸提方案,以提高产品的品质。

3.3.2.5. 粗滤 粗滤或称筛滤。对于浑浊果汁,是在保存色粒以获得色泽、风味和香味特性的前提下除去分散在果汁中的粗大颗粒或悬浮粒;对于透明果汁,粗滤之后还有澄清过滤或精滤,以除去全部悬浮微粒。粗滤可在与榨汁机成为一体的筛滤装置中与榨汁过程一起完成,也有设单机操作的。

#### 3.3.3 澄清和过滤

对于生产澄清果汁来说,通过澄清和过滤,不仅要除去新鲜榨出汁中的全部悬浮物,而且还需除去容易产生沉淀的胶粒。相对来说,较大的细胞碎片可以直接用沉淀过滤的方法去除,而胶体微粒则需采用加入澄清剂的方法。

3.3.3.1. 澄清 澄清包括下面几种方法。

(1) 自然澄清 将果汁置于密闭容器中,经长时间静置使悬浮物沉淀,使果胶质逐渐水解而沉淀,从而降低果汁的粘度。在静置过程中,蛋白质和单宁也可逐渐形成不溶性沉淀,所以经过长时间静置可以使果汁澄清。但果汁经过长时间静置易发酵变质,因此必须加入适当的防腐剂。此法只限于亚硫酸法保藏果汁半成品生产上使用。

(2) 加澄清剂澄清 为了使澄清过程较快地进行,榨汁以后在一定条件下加入澄清剂。澄清剂包括净化剂

和酶制剂。

① 用于果汁澄清的净化剂和酶制剂的种类 用于果汁澄清的净化剂和酶制剂包括以下几种。

a. 食用明胶 明胶能够和果胶、单宁等其他成分反应,因而能够净化果汁。净化处理温度和果汁的pH值是影响明胶净化能力的重要因素。明胶的正电性越强,净化效果就越好。

b. 硅胶 硅胶粒子呈负电性,能与果汁中呈正电性的各类粒子结合并沉淀。

c. 膨润土 也叫皂土。其主要作用是通过吸附反应和离子交换反应排除饮料中的蛋白质。膨润土在果汁中呈负电性。一般情况下,膨润土与明胶和硅胶联合使用。

d. 单宁 带负电性,不单独作净化剂,与明胶一起用于单宁含量较低的果汁作澄清剂。

e. 其他净化剂 聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)、聚酰胺可以除去果汁中的多酚物质,黄血盐可与金属离子结合形成沉淀。

f. 果胶酶 水解果胶,使果汁中微粒失去胶体保护作用。

g. 淀粉酶 除去混入果汁中的淀粉颗粒。

② 澄清剂的使用 单一澄清剂的使用效果不佳,为了提高澄清效果,有时常常几种澄清剂并用。

a. 明胶单宁净化处理 这种工艺用于处理果实本身单宁含量很低的难以澄清的果汁,但会造成浑浊物的体积增大。通常单宁先于明胶加入果汁中,添加量在5~15g/100L之间。10℃的处理温度大都可以获得最佳效果,所需时间约6~10h。

b. 明胶硅胶净化处理 在果汁中的多酚物质含量过高或过低时可采用这种方法。使用浓度为15%的硅胶溶液,先加入果汁中,加入量约为明胶的10~15倍甚至更高。作用温度可在22~55℃之间。由于作用温度提高,可以大大缩短作用时间。

c. 膨润土净化处理 影响膨润土净化效果的重要因素是净化处理的温度。膨润土的最佳净化温度在35℃左右,温度下降时,它的净化能力迅速降低;温度升高,它的净化能力也不断降低,尤其当净化温度高于60℃时,它的吸附能力会受到强烈抑制。Na-膨润土的膨胀能力优于Ca-膨润土,所以添加量相同时,Na-膨润土的净化效果优于Ca-膨润土,但沉淀出来的浑浊物数量也大些,果汁的含钠量也会增加。膨润土的添加量也要由试验确定,一般在30~150g/100L之间。由于膨润土易沉淀,操作时至少要充分搅拌30min。

d. 明胶硅胶膨润土处理 采用这种工艺,通常有两种添加顺序:膨润土—硅胶—明胶或者硅胶—明胶—膨润土,以后一种添加顺序为佳。膨润土的添加量往往在50~100g/100L之间,30%硅胶溶液添加量在20~50ml/100L之间,明胶的添加量在5~10g/100L之间。

c. 酶制剂处理 果汁生产中所使用的酶制剂有果胶酶和淀粉酶。果胶酶商品是含有果胶酯酶、聚半乳糖醛酸酶等的混合制剂,专用于果汁澄清生产的果胶酶应以果胶裂解酶中的内切果胶酶为好。果胶酶的反应速度与反应温度有关,在50~55℃以内,果胶酶的酶促反应随温度升高而加速;超过50~55℃时,酶因高温而钝化,反应速度减慢。酶制剂作用所需时间决定于温度、果汁的种类、酶制剂的种类和数量。澄清时的酶制剂的用量是根据果汁的性质、果胶物质的含量及酶制剂的活力来决定的,一般用量是每吨果汁加下酶制剂2~4kg。淀粉酶对像苹果样的仁果类果汁有重要意义,不同采摘期的苹果果实中会有不同的淀粉含量,榨汁时淀粉进入果汁中,会给澄清带来困难。一般采用 $\alpha$ -淀粉酶进行处理。

f. 澄清剂的混合应用 在实际生产中,为了达到优良的澄清效果,常常将酶处理和净化处理结合运用。像苹果汁生产中,要加入的澄清剂有果胶酶、淀粉酶、硅胶、明胶和膨润土5种。加入时,先将果胶酶、淀粉酶同时加入,待反应30~40min后加入明胶、硅胶,过8~9min后再加入膨润土,沉降、静置50min。加入澄清剂时要同时进行搅拌。

(3) 冷冻澄清法 冷冻可以改变胶体的性质,而在解冻时形成沉淀,故雾状浑浊的果汁经冷冻后溶液澄清。这种胶体的变性作用显然是由于浓缩和脱水复合影响的结果。这种作用对于苹果汁尤为明显,葡萄汁、草莓汁和柑桔汁也有这种现象。

(4) 加热凝聚澄清法 果汁中的胶体物质常因加热而凝聚,并容易沉淀。此法简便,效果好,所以应用较为普遍。此法是在80~90s内将果汁加热到80~82℃,然后以同样短的时间冷却至室温。温度的剧变使果汁中的蛋白质和其他胶体物质变性,凝固析出而使果汁澄清。由于加热时间短,对果汁的风味影响很小。加热应在无氧条件下进行。

3.3.3.2. 过滤 果汁不论用哪一种澄清法,在澄清后都必须进行过滤操作,以分离其中的沉淀和悬浮物,使果汁澄清透明。果汁中的悬浮物可借助重力、加压或真空,通过各种滤材而过滤除去。滤材应具有良好的化学稳定性,必须符合食品卫生法。

(1) 压滤法 压滤包括过滤层过滤和硅藻土过滤。

过滤层过滤是用石棉和纤维等过滤材料与粘结剂混合、干燥后制成的一次性使用的材料。使用时,过滤层固定在滤框上,果汁一次通过过滤层。过滤速度取决于果汁的物理化学性质、过滤层的物理结构和孔隙度、过滤压力。过滤材料有不同的型号,可根据需要选用。

硅藻土过滤是用硅藻土为过滤材料。过滤时,用硅藻土配料器添加到待过滤的果汁中,经过一段时间之后,当硅藻土沉积在滤板上的厚度达到2~3mm(450~800g/m<sup>2</sup>)时,形成过滤能力,只要硅藻土沉积层没有被堵塞,

就可以连续过滤。应用硅藻土过滤,需用一台有效的离心泵,以提供较高的滤压,保证理想的出汁量。

(2) 真空过滤法 真空过滤是在过滤滚筒筛内产生真空,利用压力差使果汁渗透过助滤剂,得到澄清果汁。过滤前,在真空过滤器的滤筛上涂一层助滤剂,滤筛下半部浸没在果汁中。滚筒筛以一定的速度缓慢转动,滚筒筛内部形成一定真空,果汁则通过过滤层吸入滚筒筛内,固体颗粒沉积在过滤层表面形成滤饼。

此外,还可用离心分离法除去果汁中的沉淀物,能获得满意的果汁质量。

3.3.3.3. 超滤澄清 从70年代开始的超滤技术在果汁中的应用研究,目前已走向工业化生产阶段。应用最为广泛的是苹果汁澄清作业。采用果胶酶处理澄清苹果汁,过滤后经85℃下15~30s杀菌,密封后往往还含有一些胶体物质、蛋白质和单宁等,在加入或贮存过程中常会出现浑浊和沉淀,影响货架期。采用超滤工艺则可以大大简化苹果汁的澄清过程,先将苹果汁在50℃左右的温度下酶处理1h左右,再进行超滤,然后将果汁浓缩到70°Bx。超滤作业分离出来的浑浊物含有酶,这些酶可以继续返回应用,可以节约70%的酶制剂。超滤作业一般是半连续作业。

### 3.3.4. 均质与脱气

3.3.4.1. 均质 均质是浑浊果汁制造上的特殊操作,多用于玻璃瓶包装的产品,马口铁罐包装的产品很少采用,冷冻保藏的果汁和浓缩果汁无须均质。均质的目的在于使不同大小粒子的悬浮液均一化,使果汁保持一定的混浊度,以获得不易分离和沉淀的果汁。均质是果汁通过均质设备使果汁中所含的悬浮粒子进一步破碎,使粒子大小均一,促进果胶的渗出,使果胶和果汁亲和,均匀而稳定地分散于果汁中,保持果汁的均匀浑浊度。不经均质的浑浊果汁,由于悬浮粒子较大,在重力作用下会逐渐沉淀而失去浑浊度。

均质设备有高压式、回转式和超声波式,高压式均质机是在9.9~18.6MPa压力下使悬浮粒子受压而破碎。主要是通过一个均质阀的作用,使加高压的果汁从极端狭小的间隙中通过,然后由于急速降低压力而膨胀和冲击作用使粒子微细化并均匀地分散在果汁中。随着材料技术的进步,目前高压均质机的压力可以达到约60MPa。回转式的均质设备如胶体磨也用于均质,当果汁流经胶体磨的狭腔时,因受强大的离心力作用,所含的颗粒互相撞击、摩擦、分散和混合,微粒的细度可达0.002mm,从而达到均质的目的。超声波均质机是利用强大的空穴作用力产生紊流、摩擦、冲击等而使粒子破碎。

3.3.4.2. 脱气 脱气即除去果汁中的空气,主要是消除氧。脱气可以防止或减轻果汁中由于色素、维生素

C、芳香成分和其他物质的氧化而导致饮料质量下降;去除附着于悬浮微粒上的气体,降低果肉颗粒与汁液的密度差值;以及减轻金属罐的腐蚀等。脱气时,为避免芳香物质的损失,必要时可进行芳香物质回收。脱气方法有真空脱气法、气体交换法、酶法脱气法和抗氧化剂法等。

(1) 真空脱气法 是利用气体在液体内的溶解度与该气体在液面的分压成正比的原理进行真空脱气,液面上的压力逐渐降低,溶解在果汁中的气体不断逸出,直至降至果汁的蒸气压时达到平衡状态,这时所有气体被脱除。达到平衡时所需要的时间取决于溶解的气体逸出速度和气体排至大气的速度。脱气设备的形式有真空喷雾、压力喷雾和薄膜流等,均以扩大果汁表面积为目标。脱气温度50~70℃,真空度维持在90.7~93.3kPa。

(2) 气体交换法 是采用气体分配阀把氮气压入或鼓入含氧的果汁中,使果汁在氮的泡沫流强烈冲击下失去所附着的氧。气体交换法能减少挥发性芳香物质的损失。脱氧的速度及程度取决于气泡的大小、脱氧塔的高度及气体和液体的相对流速。

(3) 酶法脱气法 果汁中加入葡萄糖氧化酶,去氧效果显著。葡萄糖氧化酶可使葡萄糖氧化生成过氧化氢,接触酶(过氧化氢酶)可使过氧化氢分解为水及氧,氧又消耗在葡萄糖氧化成葡萄糖酸的过程中,因此具有脱氧作用。

此外,抗氧化剂法是在罐装果汁中加入少量抗坏血酸等抗氧化剂,以除去罐头顶隙中的氧。

### 3.3.5. 果汁的糖酸调整和混合

3.3.5.1. 果汁的糖酸调整 有些果汁以其原汁形态供给消费者,因其过酸或过甜,不适合消费者口味,这时需要进行适当的糖酸调整,但调整范围不宜过大,以免失去果汁原有的风味。一般认为,绝大多数果汁成品的糖酸比例在(13:1)~(15:1)左右为宜。进行糖酸调整前,先测定果汁的糖度,再用滴定法测定总酸量,而后确定糖酸的标准含量和糖酸比,按下述方法调整。

(1) 酸低糖高。先加水稀释,使糖度合乎标准,再根据果汁加水后的重量和含酸量加酸补足。

(2) 酸高糖低。先算出稀释多余酸量所需的加水量,再根据果汁的糖度算出缺糖量,将糖溶于水,过滤后,与果汁充分混合。

(3) 酸高糖高。这表示果汁具有良好的品质,但是为了产品标准化,也必须加以稀释,如先使糖度合乎标准,可按上述第一种情况处理。

(4) 酸低糖低。先算出缺糖量,再根据果汁和糖的总量算出缺酸量,将应加的糖和酸用少量果汁溶解,然后混合在一起。

调整时还可以使用两种浓度不同的果汁进行。

3.3.5.2. 果汁的混合 许多水果如苹果、葡萄和



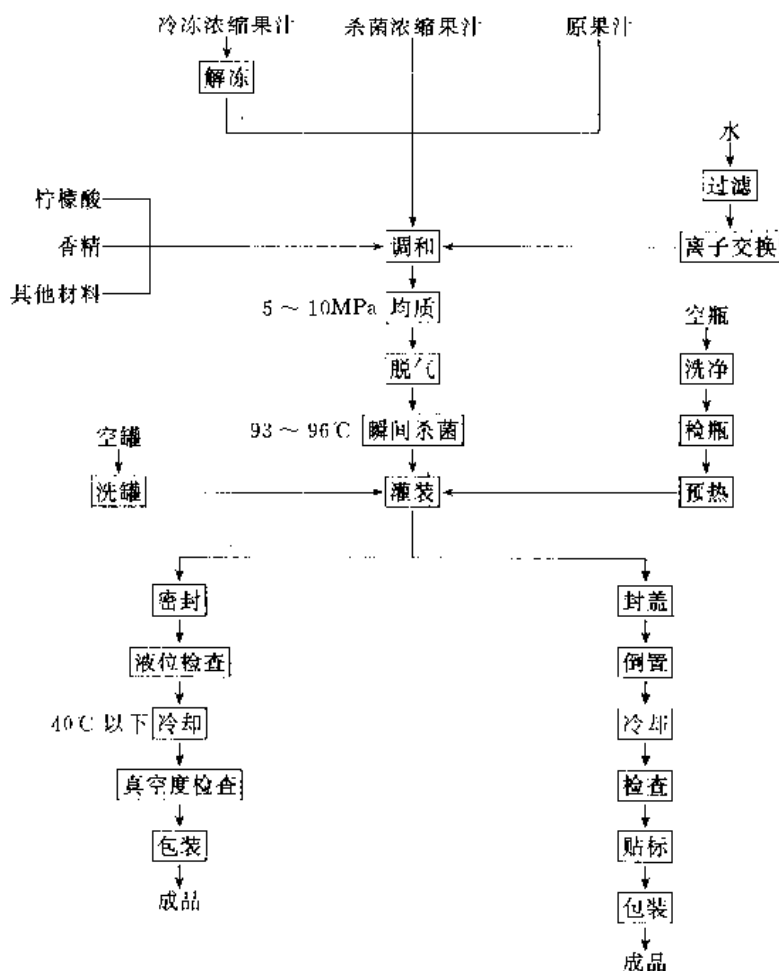


图 18 果汁饮料的生产工艺流程

柑桔等,虽然能单独制得品质良好的果汁,但与其他品种的水果适当配合会更好。不同品种的果汁也可相互配合,取长补短,制成品质良好的混合果汁。用于混合果汁饮料的果汁有红桔、甜橙、葡萄柚、柠檬、苹果、梨、桃等等,一些热带水果如芒果、西番莲、木瓜等作混合果汁,更别有风味。例如欧洲葡萄味甜而少酸,应与美洲品种适当配合;玫瑰香葡萄虽有较好的风味,但色淡,酸度低,宜与深色品种相混合;宽皮桔类缺乏酸味和香气,宜加用橙类果汁等。还有一些水果汁,如樱桃、梅、鲜洋李等,都具有强烈的风味(如极酸或极浓),如不加稀释,或不用低酸的柔和果汁一起混合对制,根本无法饮用。而经过混合对制以后,通常可以形成一种风味极佳的饮料。在进行这种调整时,应注意法规的规定。

### 3.3.6. 果汁的浓缩

浓缩果汁体积小,可节约包装及运输费用,能克服果实采收期和品种所造成的成分上的差异,使产品质量达到一定的规格要求。浓缩后的果汁提高了糖度和酸度,所以在不加任何防腐剂的情况下也能使产品长期保藏,而且还适应于冷冻保藏和制成冷冻果汁等。果汁浓缩的方

法有真空浓缩、冷冻浓缩、反渗透浓缩。

3.3.6.1. 真空浓缩法 在减压下使果汁中的水分迅速蒸发,这样既可以缩短浓缩时间,又能较好地保持果汁质量。为了减少浓缩过程中芳香物质的损失,在果汁浓缩前可先将芳香物质提取回收,待浓缩后再回加到浓缩果汁中。在选用浓缩果汁的生产工艺时,必须首先考虑到浓缩果汁成品的质量;其次必须考虑到各种果汁的不同热稳定性,如葡萄汁加热到  $100^{\circ}\text{C}$  时质量受影响很小,而苹果汁及菠萝汁的加热温度则不宜超过  $55^{\circ}\text{C}$ 。用于真空浓缩的蒸发器类型很多,如强制循环式、降膜式、升膜式、板式、离心薄膜式等,用得比较多的是降膜式蒸发设备。

3.3.6.2. 冷冻浓缩法 把果汁放在低温中使果汁中的水分先行结冰,然后将冰块与果汁分离,即得浓厚的果汁。此法的主要特点,就是果汁能在低温状况下进行不加热浓缩。这种制品能够保存原来的芳香物质、色泽和营养成分。果汁越浓,粘度越大,冻结的温度也越低。因此,在较低的温度下进行冻结,时间过久,则果汁与冰块就很难分离。所以,冷冻浓缩的浓缩度有它一定的范围,一般用冷冻浓缩法所得的果汁,其可溶性物质的含量最高只

能达到50%。从保证产品质量的角度而言,冷冻浓缩工艺是目前最好的一种果汁浓缩工艺,但它的设备投资和作业成本都很高,生产能力小,产品浓缩度低,所以仅用于浓缩容易受到热负荷损害的以及芳香物质含量很高的水果原汁。

**3.3.6.3. 反渗透浓缩法** 反渗透浓缩是在常温下选择性地从溶液中排除水的工艺,其关键取决于半透膜的选择性和排除水的渗透速度。目前果汁加工业采用的主要是醋酸纤维素膜和其他纤维素膜,渗透速度因施加的压力、温度、果汁粘度而定,所需压力由泵或其他方法提供。果汁是一种糖、酸、芳香物质和果胶物质等复杂的化学成分组成的水溶液,其中糖和有机酸是果汁产生渗透压的主要成分,在反渗透浓缩时较易控制,可以在高渗透速度下得到浓缩。果汁中的果胶物质虽然对渗透压的要求不会增高多少,但果胶物质的存在会增加果汁的粘度,从而影响到泵的性能、物料的流动和膜面沉淀物的排除等。反渗透浓缩汁经济浓缩度25°Bx左右,主要作为果汁的预浓缩工艺。

### 3.3.7. 杀菌和灌装

为了果汁在常温下可以得到保存,需要进行杀菌。一般的杀菌方式是热杀菌。但是热杀菌的同时不可避免地会带来果汁品质的下降,因此应尽可能地选择使果汁受热降到最低程度。高温短时间杀菌和低温长时间相比,果汁的品质变化要小得多,所以瞬间杀菌方法得到了普遍的应用。一般采用的条件是93±2℃保持15~30s,特殊情况下可采用120℃以上3~10s。果汁在灌装之前进行杀菌,灌装操作应与之相匹配。若采用热灌装,则可以利用果汁杀菌后本身的余热对容器的内表面进行杀菌。这种方法在密封完好的情况下虽然能达到保藏的要求,但是热所引起的果汁品质的下降是很难避免的。若采用冷灌装,则是在杀菌之后立即冷却,冷却的果汁是在无菌条件下进行灌装的,如利乐包的灌装。热灌装和冷灌装都要保证容器或预先或同时进行杀菌,对于机器设备、管道、生产车间环境进行消毒。虽然还有一些古老的灌装以后进行杀菌的形式也还在利用,但从果汁的品质上讲,是非常逊色的。果汁的瞬间杀菌器所采用热交换器的主要形式有板式、套管式、列管式。

### 3.3.8. 果汁饮料的生产工艺

果汁饮料的一般生产工艺如图18所示。

## 4. 蔬菜汁饮料

### 4.1. 概述

蔬菜的营养价值举世公认。蔬菜汁可作饮料,也可与汤类混合调饮。目前,蔬菜汁商品大部分是作为儿童食品

或健康食品销售。在蔬菜汁中,最大的品种是番茄汁,还有不少是以番茄汁为基础混合其他蔬菜的混合汁。

新鲜蔬菜虽有良好的风味和香气存在,但在加工过程中很难保持。许多蔬菜汁中所含的胶体悬浮物质极不稳定,尤其在加工初期内源酶未钝化的情况下,会发生沉淀。人们对这些问题进行了长期的研究,并设计和发展了多种加工方法。由于每种蔬菜的特点不同,其加工特点也不同。

中国市场上蔬菜汁的种类不是很多,也还没有建立起饮用习惯,不少消费者在开始接触蔬菜汁时觉得口感不太适应。中国蔬菜汁市场的开发还需要一个生产者和消费者互相调适的过程。

蔬菜汁中除个别品种如番茄、大黄外,基本上都是低酸性的,因此其加工难度要比酸性水果大,要特别注意低酸性食品的加工要求,避免由微生物的活动所引起的损失。

## 4.2. 分类

### 4.2.1. 中国国家标准分类

中国国家标准对蔬菜汁的分类如下。

- (1) 蔬菜汁 新鲜蔬菜或冷藏蔬菜经加工所制得的汁液,用食盐或糖类等配料调制而成的制品。
- (2) 混合蔬菜汁 由两种或两种以上的蔬菜汁(或发酵蔬菜汁),用食盐或糖类等配料调制而成的制品。
- (3) 混合果蔬汁 用蔬菜汁或混合蔬菜汁(或发酵蔬菜汁)与果汁或混合果汁、糖液等调制而成的制品。
- (4) 发酵蔬菜汁 蔬菜(或蔬菜汁)经乳酸发酵后所制得的汁液,加入食盐或糖类等配料调制而成的制品。
- (5) 其他蔬菜汁饮料 包括食用菌饮料、藻类饮料、蕨类饮料。

### 4.2.2. 以加工工艺区分的分类

以加工工艺方法将蔬菜汁分类为如下6类。

- (1) 用番茄、大黄等酸性蔬菜制得的菜汁,可在较低的温度下进行杀菌处理。
- (2) 用高酸性的果蔬汁如柠檬、菠萝、番茄、泡菜及大黄汁将低酸性蔬菜汁进行酸化的混合菜汁,可用低温杀菌。
- (3) 用其他有机或无机酸酸化的菜汁,可用低温杀菌。
- (4) 从发酵蔬菜中得到的汁液,可直接以其原状饮用,或在低温杀菌之后饮用,这一类中最主要的样品是酸泡菜汁。
- (5) 在保健食品店中用低酸性蔬菜鲜榨的菜汁,供即刻饮用。
- (6) 未经酸化的低酸性蔬菜汁或其混合汁,这类菜

汁必须进行高温杀菌。

### 4.3. 生产工艺

#### 4.3.1. 番茄汁

番茄汁是蔬菜汁中市场最大的一种蔬菜汁。其生产工艺流程如图 19 所示。番茄汁要求有鲜红的色泽、良好的风味,这与所用原料是否适宜有着密切的关系。要求番茄原料应新鲜、完全成熟,色泽呈鲜红或深红,香味浓郁,可溶性固形物在 5% 以上。最好是为卵形果实和球形果实,糖酸比在 6:1 左右的品种。若果实形状不规则,凹凸不平,常易导致裂果和损伤,造成微生物污染,增加加工的困难。

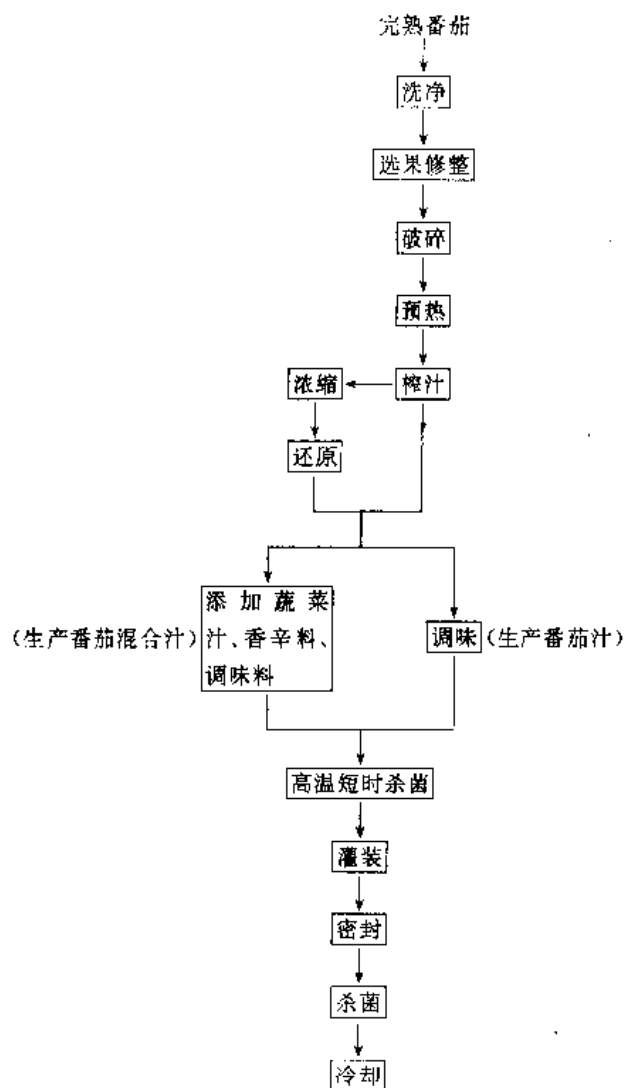


图 19 番茄汁及番茄混合汁的工艺流程

番茄汁加工中的破碎、预热工序是关系到番茄汁粘稠度的重要工序。热破碎法就其本意是指先加热原料番茄后破碎。但从工艺控制上,经反复研究的结果认为,采

取将生番茄破碎后立即加热到 80℃ 以上的方法为较理想的方案。采用热破碎,目的是使果胶酶迅速钝化。如果不使用热破碎的方法,即所谓冷破碎,由于果胶酶在破碎后从细胞中释放出来,短时间内就会将果胶分解,失去其应有的口感,且制成果汁后易于发生浆液分离。番茄汁加工中一般不采用均质操作。均质可以使固液相均一化的程度加强,从而避免浆液分离,增加粘稠度,但是经过均质处理以后的番茄汁有过于柔滑的口感,不适应消费者的消费习惯,所以在一般生产番茄汁的工艺中不进行均质处理。若不采用热破碎工艺,即使进行均质,也难以控制浆液分离的产生。

番茄混合汁的生产主要在于调配,可以根据营养成分、口味进行不同的蔬菜汁和香辛料、调味料的调配。

#### 4.3.2. 其他蔬菜汁

一般蔬菜汁加工中,应该注意以下几个问题:

① 酶的钝化。在加工初期阶段,应和原料加热到足够使酶钝化的温度,以防止蔬菜破碎后酶从细胞中游离出来引起各种酶促反应,使菜汁产生风味、色泽等方面的变化。

② 对很多蔬菜来说,悬浮物是蔬菜汁中体现其风味和质地的重要组成,因此应尽量使其稳定地保留在蔬菜汁中。往往通过磨细、均质以及添加稳定剂来达到稳定悬浮固形物的效果。

③ 对低酸性蔬菜汁一定要注意按低酸性食品的杀菌条件来要求,不可以常压杀菌替代高压杀菌。若要进行常压杀菌以保持其风味及营养价值,则必须加以酸化处理。

④ 注意由于氧化反应所造成的风味和色泽的恶化。在加工中,包括破碎、榨汁等工序,使用抗坏血酸、采用惰性气体覆盖加以保护等方法都是可行的。

4.3.2.1. 大黄菜汁 大黄在中国一直作为药用,英国在 200 多年以前开始将其作为茎菜食用。大黄含酸量很高,可以作为酸化剂用于混合菜汁。在大黄所含酸中,草酸含量较高,特别是叶中。因此,制汁前应先去叶,将梗、柄清洗之后进行破碎、压榨,榨得 70~80% 的汁液。由于大黄原汁中草酸含量高,会影响钙的吸收,在加工中应将过多的草酸除去。方法是先将原汁加热到 82℃,添加 0.32% 的碳酸钙,保温 30min,然后冷却静置,使草酸钙结晶沉降。必要时,可过滤或离心除去沉淀。处理时,应在榨汁后先用果胶酶进行处理,再加热及添加碳酸钙。

食用大黄汁的总酸为 1.0~1.7% (以苹果酸计),这样高的含酸量消费者难以接受,要加水稀释或以其他菜汁、果汁稀释使其总酸降至 0.7~0.8%,还要添加砂糖使固形物含量达到 14% 左右,这样的大黄汁饮料具有特有的风味和酸味。根据消费者的口味需求,还可以进一步

加水稀释。此外,大黄苹果汁、大黄樱桃汁、大黄葡萄汁都是具有吸引力的调配汁。

4.3.2.2. 发酵蔬菜汁 发酵蔬菜汁大多是利用发酵蔬菜的制作中的剩余菜汁制成的产品。中国的泡菜就是发酵蔬菜,历史久远,可以利用各种蔬菜制作。其他国家的发酵蔬菜主要用甘蓝和黄瓜作原料,也有用甜菜、萝卜、芹菜的。发酵蔬菜是经乳酸菌发酵制成的。其发酵过程应在有利于产生乳酸、乙酸、乙醇和二氧化碳的条件下进行。发酵产生的乳酸可抑制其他有害微生物的生长。其制法是将甘蓝清洗、修整、切丝后混入约2.25%的食盐,置于容器中腌制,容器应能封闭隔绝空气。生产中的加盐量和加盐均匀度对腌制质量有直接影响,加盐量超过2.5%会减缓发酵并引起不良变化;加盐量低于1.7%则发酵蔬菜易软化,质地变差。腌制时可跨重物,要使渗出的菜汁超过菜的表面。在15~24℃下经3~4周的自然发酵,菜酸度上升至1.5%即为完成。发酵蔬菜可以作为商品分装出售,菜汁经过调配、过滤、杀菌等工艺处理,即可得发酵蔬菜汁制品。

4.3.2.3. 胡萝卜汁 胡萝卜汁的生产方法各式各样,每个生产企业各有其特点。下面介绍两种方法。

(1) 用磨将清洗、修整过的胡萝卜磨碎,把浆液加热到80℃,使对热不稳定的成分凝聚。然后进行均质处理,使不溶性物质均匀分布于浆液中,防止其在进一步加热时凝聚。在71℃下热装罐,密封后在121.1℃下杀菌30min。也可将磨过的浆液进行压滤制得汁液,但此法的产量和风味不够理想。胡萝卜的成熟度越高,菜汁的风味越好。在磨碎之前先去皮去梗可减少胡萝卜汁的苦味,在浆液中添加0.35%的食盐可使其胡萝卜风味更为突出。

(2) 将不去皮、清洗并再次刷洗后的胡萝卜破碎成1~2cm的小块,进行蒸汽烫煮。然后按(3~4):1的水与胡萝卜的比例加水,用柠檬酸调节pH值至4.5,冷却至40~50℃时加果胶酶混合均匀,经2h左右胡萝卜组织基本分解成了单个的植物细胞,再经打浆机将一部分粗组织分出,浆体经胶体磨磨细,加热到85~90℃热灌装,密封后在116℃热杀菌25min(200~500ml瓶装)。

## 5. 含乳饮料

### 5.1. 概述

含乳饮料是以鲜乳或乳制品为原料,未经发酵或经发酵后加水或其他辅料调制而成的液状制品(《中国软饮料分类标准》)。日本将发酵乳也列入乳饮料中,还包括含乳的咖啡饮料。欧美国家未见这种类型的饮料。

乳原料含有丰富的蛋白质,与水果、蔬菜的原料成分有着较大的区别。果蔬常见的微生物污染是酵母和霉菌,发酵是引起变质的主要原因;而在以乳为原料的制品中所发生的污染变质主要是由细菌所引发的腐败。这种腐

败给制品带来的危害更为明显,所以,乳饮料的生产环境卫生和操作卫生更应该引起生产者的重视。

### 5.2. 分类

含乳饮料的分类,以其含乳蛋白的多少划分两个界限。一类是含乳蛋白不低于1%(重量/体积)的,可称为乳饮料;另一类是含乳蛋白不低于0.7%(重量/体积)的,不称为乳饮料。含乳饮料还以其是否经乳酸菌进行过发酵划分为乳酸菌类饮料和调配型饮料(《中国软饮料分类标准》)。

日本的乳性饮料中,乳饮料是指以牛乳为主要原料制造的咖啡乳饮料、水果乳饮料、可可乳饮料和蛋乳饮料等;发酵乳是指乳或乳制品以乳酸菌或酵母发酵制得的糊状或液状制品,无脂乳固形物含量在8.0%以上;乳酸菌饮料是指将乳或乳制品以乳酸菌或酵母发酵后所得的糊状或液状制品作为主要原料而加水稀释的饮料,分为乳制品和非乳制品两种类型,前者含无脂乳固形物3.0%以上,后者含无脂乳固形物3.0%以下。

### 5.3. 生产工艺

#### 5.3.1. 咖啡乳饮料

咖啡乳饮料是日本代表性的乳饮料,其他国家很少见。咖啡乳饮料的原料以乳成分(全乳、脱脂乳、全乳或脱脂乳粉等的还原乳)、糖类、咖啡为主,另加香料和焦糖等。糖类以使用蔗糖为主,也可利用液体糖浆或异构糖。咖啡不使用带强酸者,多选用苦味类型,按对制品0.6~2.5%的量比配合。生产工艺流程如图20所示。

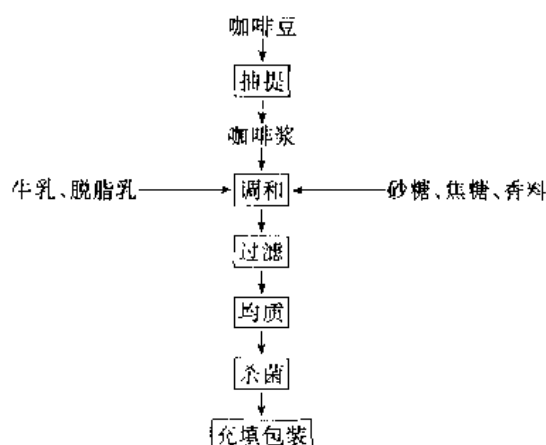


图20 咖啡乳饮料生产工艺流程图

直接用咖啡豆进行生产,需要进行咖啡的抽提操作,这项工作比较困难,又因为抽提后的渣滓的处理等问题,许多生产厂家多使用专门提供的咖啡抽提液制品或速溶咖啡为原料。

在生产中还使用如下一些原料。

- ① 香料、菊苣：使制品具有足够的风味；
- ② 碳酸氢钠、磷酸氢二钠：调整 pH 值；
- ③ 焦糖：着色剂；
- ④ 食盐、植物油：改善风味；
- ⑤ 蔗糖酯：防止生成豆腐状凝集物，防止硫化腐败菌引起的变败；

- ⑥ 食用硅酮树脂制剂：消泡用；
- ⑦ 羧甲基纤维素钠、藻酸钠：稳定剂。

各原辅料的调配顺序为：

- ① 将砂糖液打入调和罐；
- ② 必要量的碳酸氢钠、食盐溶于水后加入；
- ③ 蔗糖酯溶于水后加入到乳中均质；
- ④ 一面搅拌一面将均质后的乳加入调和罐内；
- ⑤ 必要时加入硅酮树脂；
- ⑥ 加入咖啡抽提液、焦糖；
- ⑦ 加入香料，充分搅拌混合。

原料调配后经粗滤及均质处理，用板式热交换器加热到 85~95℃，迅速密封。因本制品易于起泡，故不应装填过满。制品应保持 40.0~53.3kPa (300~400mmHg) 的真空度。通常要在中心温度达到 120℃ 后经 20min 的杀菌处理。为了提高制品品质，一些研究者进行了使用表面活性剂成分降低杀菌条件的试验。

### 5.3.2. 果汁乳饮料

水果乳饮料的生产工艺流程如图 21 所示。

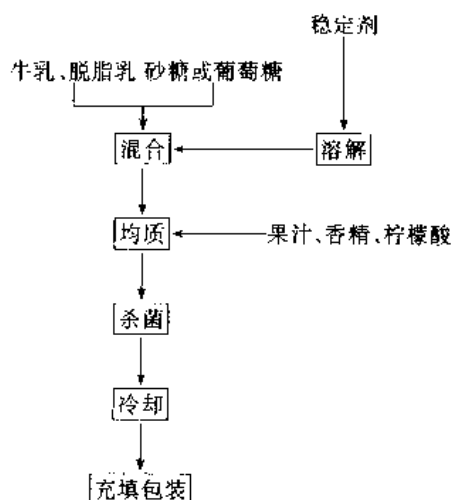


图 21 水果乳饮料的生产工艺流程

果汁乳饮料的生产是首先将稳定剂加热溶解制成 2~3% 的溶液，将砂糖溶于牛乳或脱脂乳中后将稳定剂加入，再添加果汁和有机酸。添加时要使其浓度尽可能

低，且边加边进行强力搅拌，添加速度要慢。添加到牛乳中的酸溶液温度低一些较好，一般控制在 20℃ 以下。在添加果汁和有机酸以后再添加香精和色素，按市乳生产进行均质、杀菌、冷却和装瓶。均质操作可以使稳定剂效果充分发挥。

乳蛋白的等电点在 pH 值 4.6~5.2 之间，在这个范围内乳蛋白会凝集沉淀。而果汁乳饮料的酸味和风味感知的良好范围是 pH 值 4.5~4.8，因此稳定剂是果汁乳饮料和所述的乳酸菌发酵饮料生产中很重要的一种材料。常用的稳定剂有羧甲基纤维素钠、果胶、藻酸丙二醇酯等。

### 5.3.3. 乳酸菌发酵乳饮料

乳酸菌发酵乳饮料有两种类型。一种是不经过杀菌、以活菌存在的状态出售给消费者，这种产品必须在冷藏链中流通，而且保存时间一般不超过 15 天；另一种是经过杀菌，有较长的保存期。因为前者的流通环节要求非常严格，所以这类制品的大规模生产受到限制。目前市场上较多见的是杀菌型乳酸菌发酵乳饮料。这种发酵乳饮料也可以加果汁调配，使其风味更好。一种加果汁的乳酸菌发酵乳饮料的生产工艺流程如图 22 所示。

发酵用菌种可用保加利亚乳杆菌、嗜热链球菌和乳链球菌等，所用的稳定剂有果胶、天然胶质、羧甲基纤维素钠、藻酸丙二醇酯等。制作过程中若脱气不完全，由于泡沫分离而导致装瓶后泡沫上浮，而泡沫对蛋白质、果胶、色素等的吸附则易于引起分离。特别是当含有果浆时，易使果浆上浮。经过脱气降低氧的含量，对防止维生素 C 的氧化及风味劣化也甚为必要。

## 6. 植物蛋白饮料

### 6.1. 概述

植物蛋白饮料是以植物的种子、果实、核果类或坚果类的果仁为原料，经加水磨细、浸提等操作，将其蛋白质和脂肪提取到汁液中，再经调配、均质等一系列操作制成的一种乳浊液状的饮料。

最具有代表性的工业化植物蛋白饮料是豆乳。在中国，很早以前（公元前 200 年）就已经发明了豆腐，豆腐和豆浆早已成为中国民间最为大众化的食品。近数十年来，世界各国的食品科学家、营养学家、工程技术专家等在豆奶的研究中作了大量工作，将传统的民间作坊生产的豆浆发展成为工业化生产的豆乳，使豆乳成为植物蛋白饮料中在饮料市场上占有一定地位的最早品种。20 世纪 70~80 年代，中国的饮料界又相继开发了杏仁蛋白饮料（杏仁露）和椰子肉蛋白饮料（椰子汁）以及花生、核桃、瓜籽等蛋白饮料，杏仁露和椰子汁两个品种在饮料中已经有了很广泛的影响。

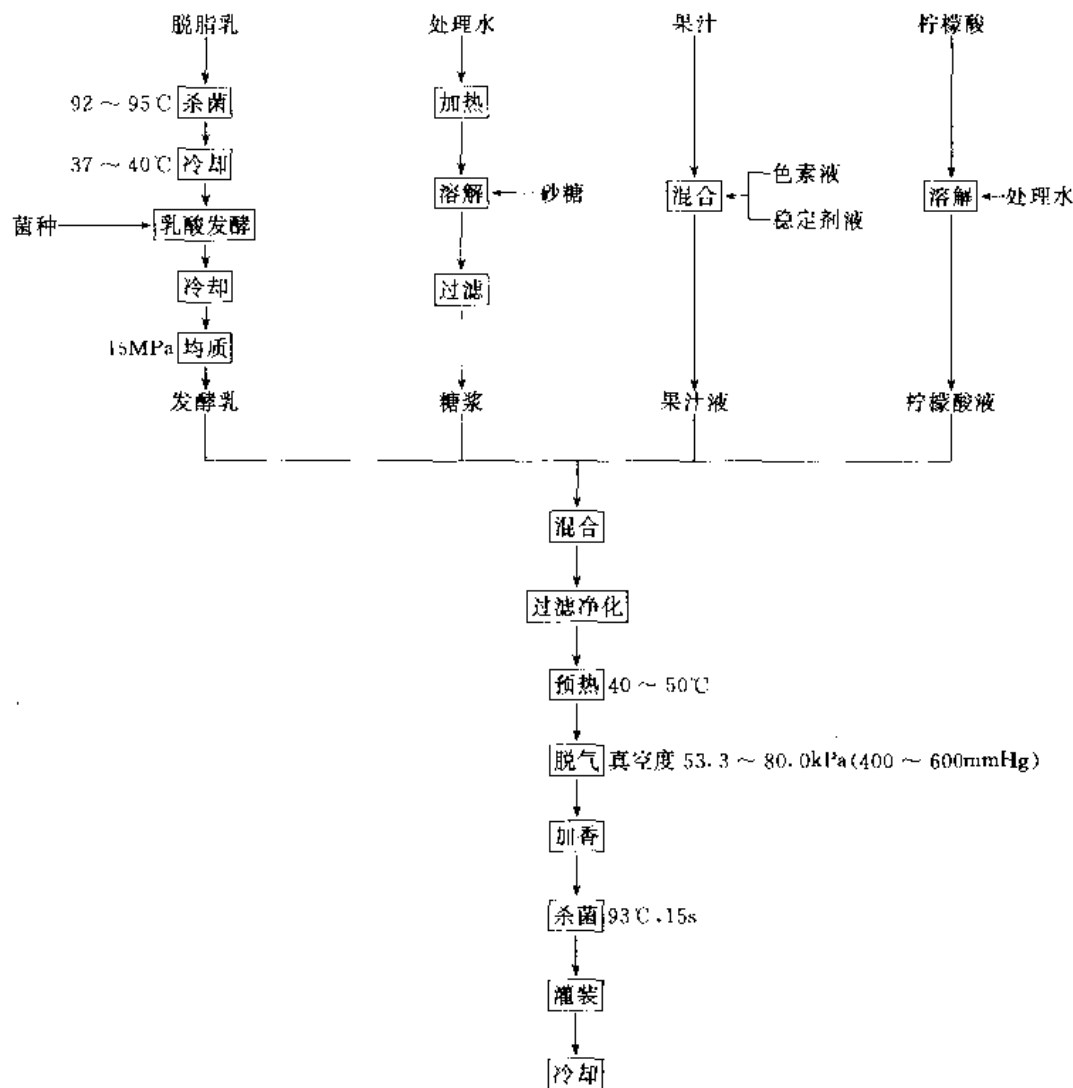


图 22 杀菌型加果汁乳酸菌饮料工艺流程图

## 6.2. 分类

植物蛋白饮料是以原料的种类来进行分类的，目前已经成为具有一定生产规模和市场的产品，基本上都单独列类，如豆乳类饮料、椰子乳饮料、杏仁乳饮料；其他生产规模较小的品种如核桃、花生、南瓜籽、葵花籽等，称为其他植物蛋白饮料。

其中，豆乳类饮料因其发展的时间较长，又有一些不同的种类。可以分为纯豆乳、调制豆乳和豆乳饮料。纯豆乳中大豆固形物含量不低于 8%；调制豆乳中大豆固形物含量不低于 6%；豆乳饮料因种类不同，大豆固形物在 2~4% 之间。

## 6.3. 生产工艺

### 6.3.1. 豆乳饮料

豆乳饮料的生产有两种不同的工艺，其工艺流程如

图 23、图 24 所示。

两种生产工艺的不同在于大豆在磨碎之前是否经过浸泡。大规模生产中，由于大豆浸泡使生产周期延长，目前较少采用。多采用磨碎之前经脱皮处理的方法。灭酶处理是指使脂肪氧化酶钝化，因为如果不钝化脂肪氧化酶，破碎之后释出的酶与豆中的脂肪接触会促进脂肪的氧化作用，产生一些低级的醛、酮、酸物质，使豆乳的风味恶化。进行磨碎时，添加相当于豆重量 8 倍的 80℃ 的热水，磨得的浆液进行浆液分离，浆液经调制后，进入超高温瞬间杀菌（130℃，20s），再喷入真空脱臭装置脱臭，之后进行两次均质，用板式热交换器冷却到 10℃ 以下，供无菌包装系统充填包装。

### 6.3.2. 花生蛋白饮料

花生中脂肪含量很高，生产花生蛋白饮料的原料应尽可能选用脂肪含量低、香气较浓郁的品种。生产工艺在不同的生产厂家各有不同。一种生产工艺流程如图 25

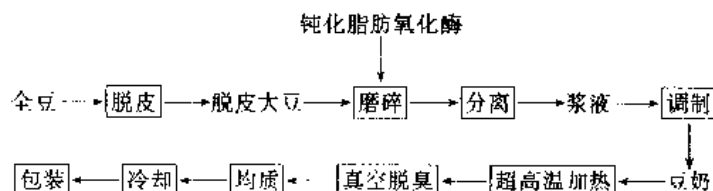


图 23 大豆不经浸泡的豆乳生产工艺流程图

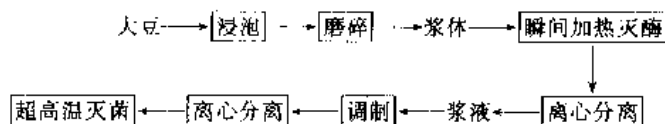


图 24 大豆浸泡后的豆乳生产工艺流程图

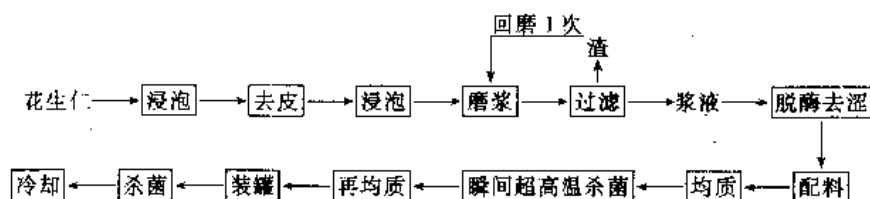


图 25 花生蛋白饮料生产工艺流程图

所示。

在操作中应注意浸烫温度、时间，以手捻花生皮易脱落为宜，一般浸烫温度为  $90^{\circ}\text{C}$ ，控制时间约为  $6\sim 10\text{min}$ ，中间要进行搅动。去皮采用将花生仁在脱皮机内慢慢进行搅拌  $5\sim 10\text{min}$ ，再漂洗去皮。皮可以收集后进行综合利用。浸泡采用 3 倍量热水，温度为  $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，加  $0.5\%$   $\text{NaHCO}_3$ ，pH 值 7.2 左右，时间约 5h。在碱性条件下可以防止蛋白质变性。磨浆时保持水温在  $60^{\circ}\text{C}$  以上，再加 3.5 倍水。脱酶去涩的条件为  $90^{\circ}\text{C}$  下 15min 左右。配料后加温至  $90\sim 100^{\circ}\text{C}$  进行均质，均质压力为  $14\sim 16\text{MPa}$ ，经瞬间超高温灭菌 ( $135\sim 140^{\circ}\text{C}$ ，3s) 进行第二次均质，压力可为  $16\sim 18\text{MPa}$ 。装罐后在温度  $121^{\circ}\text{C}$  下杀菌 20min，冷却即可。在配料中应加入蔗糖酯等乳化剂；可用白砂糖及其他配料进行风味调整。

除上述方法外，尚有以下其他不同的加工形式。如采用将原料经  $60\sim 65^{\circ}\text{C}$  烤箱烘 15min 手搓去皮，以减少色素等成分的混入；采用均质后真空脱气、加抗氧化剂以防止脂肪氧化；预先脱除部分脂肪；添加花生蛋白饮料中缺乏的某些必需氨基酸等等。

### 6.3.3. 椰子乳 (汁)

椰子乳可以用新鲜椰子的椰肉制取，也可用椰肉的下制品制取。在椰子产地之外，利用椰肉的下制品椰蓉制取更为方便。用椰蓉制取椰子乳的要点如下。

(1) 椰乳的提取 将 1 份椰蓉与 8 份重量的水混

合，升温至  $80^{\circ}\text{C}$ ，置于胶体磨中磨浆，然后用 300 目尼龙筛网过滤。滤渣加 7 倍重量的水再磨一次，过滤，合并滤液得浓椰乳。弃去滤渣。

(2) 配料 先制成 50% 的糖浆。乳化剂、稳定剂、增香剂用适量水溶解，在搅拌下与糖浆一起按比例加入浓椰乳中，加水定量。

(3) 原料配比

|       |      |         |      |
|-------|------|---------|------|
| 椰蓉    | 5~6% | 白砂糖     | 5~6% |
| 蛋白糖   | 0.1% | 酪朊酸钠    | 适量   |
| 司盘 60 | 适量   | 羧甲基纤维素钠 | 0.1% |
| 麦芽酚   | 适量   |         |      |

(4) 乳化 为使产品保持良好的乳化状态，配料后应先经胶体磨磨细，再经高压均质机均质。均质压力为  $20\sim 24\text{MPa}$ 。

(5) 杀菌 采用  $10-15-10/110^{\circ}\text{C}$  的杀菌公式杀菌。

## 7. 瓶装饮用水

瓶装饮用水可分为两大类，一类是饮用天然矿泉水，另一类是饮用纯净水。前者除提供人体的水分需要外，还可因产地不同提供不同种类的微量元素；后者则是单纯提供水分，无其他任何作用。瓶装饮用水的发展，在一定程度上是因为现代工业的高度发达带来全球性水污染日趋严重，城市生活用水恶化而造成的；另一方面，生活水平提高，人们追求生活品质的更高境界，也促进了瓶装饮

用水的发展。

## 7.1 饮用天然矿泉水

### 7.1.1 概述

饮用天然矿泉水是以其各种矿物盐的含量及其相应的比例,并含有微量元素或其他组分及温度和气态物质为特征,是直接取自天然的或钻井而获得的地下承压层的水。饮用天然矿泉水在适当考虑其周期性的自然波动下,成分恒定的,流量和温度也是稳定的。它是在靠近水源露头处,并在特别的卫生措施下保证原水细菌学纯度的条件下而采集或装瓶的,除标准许可外,不得进行任何处理。此外,它还可以填充二氧化碳或脱去二氧化碳,作为起泡的或静止的瓶装饮用天然矿泉水。以上诸点是当今世界各国普遍采用的饮用天然矿泉水的定义,该定义充分阐明了饮用天然矿泉水与一般淡水的区别。

中国和欧洲的一些国家对饮用天然矿泉水都已有上千年的历史,但在食品工业中作为瓶装饮料供饮用还是近百年的事情。随着硅酸盐工业和塑料工业的陆续发展以及现代化运输工具的进步,瓶装饮用天然矿泉水已逐渐发展成食品工业中的一个很大行业。中国崂山瓶装饮用天然矿泉水的生产已有 60 多年的历史,全国产量已达 1000kt。

### 7.1.2 分类

天然矿泉水的分类方法很多,世界各国的分类也不尽相同。自古以来,多以一个泉点的水质特征并能治疗某种疾病而取名。随着时间的推移和经验的积累,人们逐步分门别类,如按矿泉水的温度、pH 值、化学成分、气体、渗透压等而分类。接近代的一些矿泉水分类著作和文献报道,大致可按矿泉水的化学成分和温度来加以区分。按化学成分分类有两种体系,即前苏联、日本的体系和西欧的体系。

#### 7.1.2.1 按化学成分分类

##### (1) 前苏联、日本采用的分类法

- ① 水中阴离子碳酸氢盐毫摩尔数大于 25%;
- ② 水中阴离子氯化物的毫摩尔数大于 25%;
- ③ 水中阴离子硫酸盐的毫摩尔数大于 25%;
- ④ 1 种或 2 种阴离子的毫摩尔数大于 25%,如氯化物碳酸氢盐泉,或 3 种阴离子的毫摩尔数都大于 25%;
- ⑤ 含有生物活性离子的矿泉水,如锂 5mg/L,碘 10mg/L,溴 25mg/L;
- ⑥ 含气体的矿泉水,如含游离二氧化碳、硫化氢、放射性氡气等。

前 5 类的各类又可再分许多类型。

##### (2) 西欧采用的分类法

- ① 单纯温泉,水温在 20℃ 以上;

- ② 放射温泉,放射性含量达到一定级位时;

- ③ 单纯碳酸泉,含有游离二氧化碳,总矿化度小于 1g/kg 水;

- ④ 碱土碳酸泉,含游离二氧化碳,总矿化度大于 1g/kg 水,主要部分为钙、镁离子;

- ⑤ 碱性泉,总矿化度大于 1g/kg 水,主要为碳酸氢根与钠离子;

- ⑥ 食盐泉,总矿化度大于 1g/kg 水,主要为氯化钠;

- ⑦ 苦味泉,阴离子中主要是硫酸根离子;

- ⑧ 铁质泉,2 价铁和 3 价铁含量达到一定级位时;

- ⑨ 砷质泉,含有药理学意义上相当量的 3 价砷或 5 价砷;

- ⑩ 硫化氢泉,总滴定硫量大于 0.001g/kg 水;

- ⑪ 碘质泉,含有一定级位的碘。

#### 7.1.2.2 按温度分类

##### (1) 国际矿泉分类法

- ① 冷泉,20℃ 以下;
- ② 微温泉,20~37℃;
- ③ 温泉,37~42℃;
- ④ 高温泉,42℃ 以上。

##### (2) 中国分类法

- ① 冷泉,25℃ 以下;
- ② 微温泉,25~33℃;
- ③ 温泉,34~37℃;
- ④ 热泉,38~42℃;
- ⑤ 高温泉,43℃ 以上。

### 7.1.3 生产工艺

瓶装饮用天然矿泉水的生产工艺根据水质的性质而定。一般分取水、暂贮、预处理、后处理、灌装、压盖、检查、贴标、喷码、装箱以及其配套的制瓶、冲洗等工序,主要工序为取水、处理、供瓶、灌装 4 个部分。

(1) 取水 一处矿泉点一旦被确认可作瓶装饮用天然矿泉水源后,必须设立严格的水源卫生防护区机器防护措施,并进行定期监测。泉点若是人工揭露的井,必须用不锈钢管作井管引水。若系自然出露的泉点,需用安全合适的材料建筑围贮池,用不锈钢管和泵输送至生产场所。如泉点落差较大,又有天然岩石组成的围贮条件,可以用不锈钢管直接引至生产场所,但都不宜长距离输送水源水。不管是人工揭露的井或自然出露的泉点,均需注意地表水和大气降水的直接入侵。

(2) 处理 单纯的陶瓷滤器、紫外光管、氯水的过滤和灭菌工艺已不适用于现代瓶装矿泉水的生产,当今的空心纤维膜、平面膜、折叠膜、钛烧结管等已普遍应用于矿泉水的预处理和后处理中。采用臭氧灭菌也已普及于生产中,但它的应用需按水质的组成来控制其使用浓度以及保留时间,否则易发生矿物盐的大量沉淀或灭菌



效果不好。也有些国家禁止在瓶装饮用矿泉水的生产中使用臭氧。

如果水源是一种含铁质的碳酸泉,则尚需在预处理过程中进行自然曝气或强制曝气,以及通过除铁、锰的设施除去大量的铁质,保证产品的稳定性。

(3) 供瓶 瓶装饮用天然矿泉水生产中供给的塑料瓶及盖是一个重要的环节,往往被生产者忽视。具有自动化制造瓶、盖的矿泉水生产厂,是将制出的瓶、盖自动输入无菌仓和生产流水线上,瓶子经过无菌水冲洗或无菌空气吹扫而进入灌装工序,这种流程对最终产品的质量是有保证的。采用人工半自动化生产的瓶、盖或经过长途运输外购的瓶、盖,极易给产品带来污染的危险。采用玻璃瓶灌装的生产,必须具备蒸汽灭菌的条件。

(4) 灌装 矿泉水经过复杂的处理和管道输送进入灌装工序时应是无菌、无杂质的水,要求瓶、盖、灌装机及其所处的空间也必须是清静无污染的。灌装机的及时清洗是必要的,以保证无菌灌装。灌装间应在供给无菌空气并保持正压的条件下进行生产,操作人员的衣着等也必须符合卫生要求。如生产起泡泡矿泉水,则在进入灌装前尚需将矿泉水导入二氧化碳饱和器。

#### 7.1.4. 发展趋势

饮用天然矿泉水既可以补充水分,还可以补充人体所需的矿物元素,是当今世界人们选择卫生、健康、安全饮料中的佼佼者。近年来,西欧、美国、日本、中国的瓶装饮用天然矿泉水的产量均以10%以上的速度增长。法国和意大利人均消费量已达110L,是人们生活中必需的。法国有些牌号的瓶装矿泉水已行销全球。中国瓶装饮用天然矿泉水的大量生产是近十几年的事,产量、质量、声誉正在逐年地提高,生产布局和生产工艺均正在进一步调整、改革。预计20世纪末,中国的瓶装饮用天然矿泉水工业将会呈现崭新的局面。

### 7.2. 饮用纯净水

#### 7.2.1. 概述

饮用纯净水在市场上有各种名称,如“蒸馏水”、“纯净水”、“太空水”等等。其本质是将水中的阴、阳离子和非离子状态的有机物、微粒、微生物及一切杂质尽可能全部地除去,即成为一种纯而又纯的水。

自80年代起,国际饮品市场开始出现通过反渗透工艺有效地除掉水中各种杂质的“蒸馏水”,一上市就迅速地占领了饮品市场。目前,英国的“屈臣氏”、美国的“金牌”、法国的“瑞雪”和新加坡的“城市”是纯净水中的几个名牌。据香港消费者协会提供的资料表明,每年香港市场进口25亿瓶各种牌号的纯净水,其消费者占年轻上班族的2/3;东南亚则以饮用纯净水作为一种健康时尚。

#### 7.2.2. 生产工艺

纯净水的生产在卫生方面和饮用天然矿泉水有着同样的要求,在工艺处理方面,目前已基本上不再使用加热蒸馏经冷凝制取的方法。常用的方法大致分为两类。

(1) 膜分离技术 由于原水的水质不同,所采用的设备不同,生产厂家对终端的水压要求不同,膜分离技术可有下面4种类型:

- ① 电渗析-超滤法;
- ② 电渗析-反渗透-微孔过滤法;
- ③ 反渗透-微孔过滤-离子交换法;
- ④ 反渗透法。

经过以上方法处理的水,一般还需进行杀菌处理。常配备的杀菌方法有紫外杀菌、臭氧杀菌、双氧水杀菌及二氧化氯杀菌等。由于工艺的不同,经过上述工艺处理的水的水质及口感存在着差异。一般而言,未经离子交换处理的纯净水的水质更甘甜。

(2) 超导磁体磁化 该法的原理是使水经高科技超导磁体磁化,使水分子结构发生变化而得。

## 8. 茶 饮 料

### 8.1. 概述

人类饮茶的历史已相当悠久,在中国已有3000多年。但将其制成工业产品的茶饮料,却是近年来的事情。茶饮料于1972年出现在美国。日本也于1973年开始开发,1992年日本茶饮料已占饮料市场的16.8%。在品种上,除去最早开发的乌龙茶和红茶之外,还有绿茶、花茶及添加果汁或果味等的各种混合茶。中国台湾1993年罐装乌龙茶的销售额和市场占有率已超过可口可乐。茶饮料的发展,除去其清淡解渴的功能之外,还因为其特有的保健作用。不少文献报道了茶的功能,诸如抗癌、抑制血压上升、降脂减肥、防口臭、防龋齿、抗氧化、抗菌整肠等。

### 8.2. 分 类

中国软饮料分类标准将茶饮料区分为如下4类。

(1) 茶饮料 以茶叶浸提液或浓缩液直接灌装、灭菌的制品。

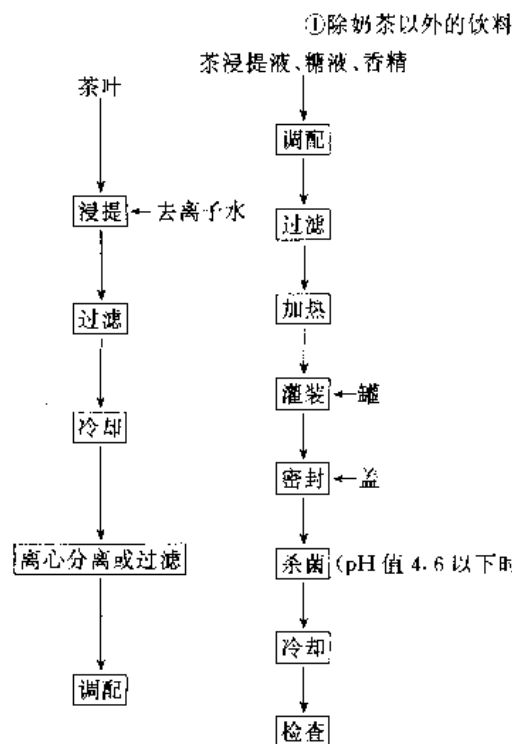
(2) 果汁茶饮料 茶叶浸提液中加入原果汁(或浓缩果汁)、糖液、酸味剂等配料而成的制品,其成品中原果汁含量不低于5.0%(重量/体积)。

(3) 果味茶饮料 在茶叶浸提液中加入食用香精、糖液、酸味剂等配料调制而成的制品。

(4) 其他茶饮料 茶叶浸提液中加入植物(或谷物)浸提液、糖液、酸味剂等配料调制而成的制品。

茶饮料还有许多新品种在开发。

## 1. 浸提液的制备



## 2. 调配、灌装、杀菌

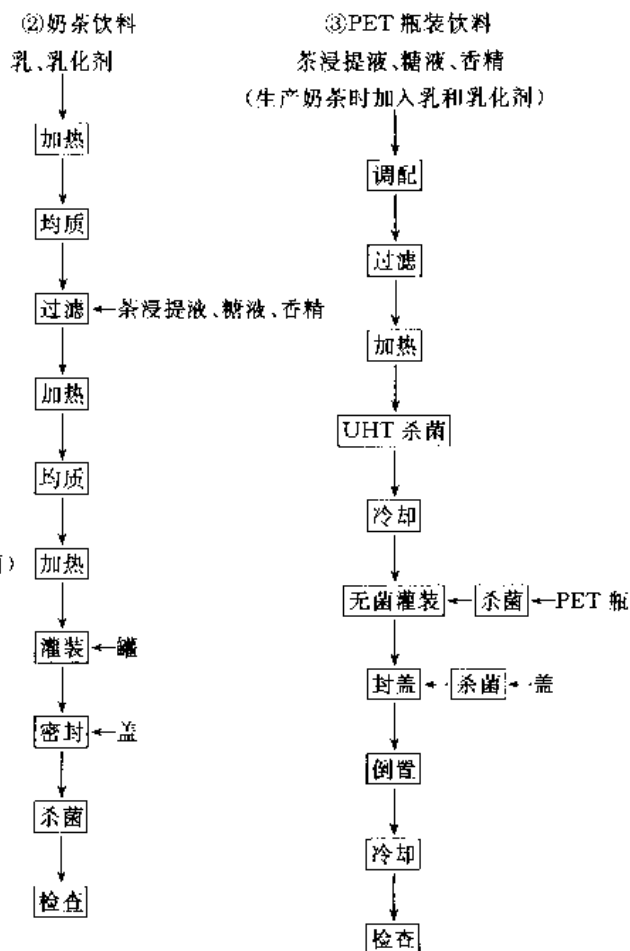


图 26 茶饮料类生产工艺流程图

## 8.3. 生产工艺

茶饮料的生产同样要注意原料的选择,不同种类和产地的原料来源风味差异很大。浸提用水会影响茶香及引起茶液浑浊,应采用去离子水。浸提时一般采用带搅拌的浸提装置和大型茶袋上下浸渍的浸提装置,也有采用加压热水喷射浸提或逆流浸提的。浸提温度和时间、浸提率等条件的差异直接影响茶的香味和有效成分的浓度。试验结果表明浸提温度在 85~95℃、时间 10~15min 的条件较适宜。浸提后滤去茶渣,迅速冷却,再精滤。精滤后的茶浸提液稀释至适当浓度,按制品的类型要求加入糖、香精等配料。奶茶的配合,另加入均质化的乳和乳化剂,调整 pH 值至 6.0 以上,加热均质。调配后过滤,除去可能存在的沉淀物,经板式热交换器加热至 85~95℃ 进行热灌装。瓶或纸包装则是采用 UHT 杀菌,冷却后进行无菌灌装。不经调配的茶饮料属于低酸性饮料,要采用高压杀菌。单一茶饮料采用 121℃ 下 5min 以上或 115℃ 下 15min 杀菌,可以达到预期杀菌效果。奶茶则需 121℃ 下 30min 杀菌,杀菌后迅速冷却。PET 瓶或纸包装采用

UHT 杀菌,容器要经次氯酸钠或过氧化氢预杀菌。茶饮料的生产工艺如图 26 所示。

## 9. 固体饮料

## 9.1. 概述

固体饮料是指具有一定形状的须经冲溶后才可饮用的颗粒状或鳞片状或粉末状饮料,其水分含量小于 5% (重量)。固体饮料体积小,运输、贮存与携带方便,可以针对人体需要制作不同营养成分且含量相当高的产品。在激烈的市场竞争中,固体饮料的发展受到严峻的挑战,随之也诞生了一些新的固体饮料品种,以适应动荡多变的市场。

## 9.2. 分类

(1) 果香型固体饮料 以糖、果汁(或不加果汁)营养强化剂、食用香精、着色剂等为原料加工制得的制品。用水冲溶后,具有与品名相符的色、香、味等感官性状。

(2) 蛋白型固体饮料 以糖、乳制品、蛋粉或植物蛋白、营养强化剂等为原料加工制得的制品。

(3) 其他型固体饮料 包括如下 3 种。

① 以糖为主, 配以咖啡、可可、乳制品、香精等为主要原料加工制得的制品。

② 以茶叶、菊花及茅根等植物为主要原料经浸提、浓缩与糖拌匀(或不加糖)加工制得的制品。

③ 以食用包埋剂吸收咖啡(或其他植物提取物)及其他食品添加剂等为主要原料加工制得的制品。

此外, 以原果汁经干燥加工制得的果汁粉, 有的将其列入果汁饮料类, 也有的将其列入固体饮料类。

### 9.3 生产工艺

#### 9.3.1 果香型固体饮料

果香型固体饮料有两种生产方式。一种是将各种纯度较高的干燥原料磨细, 再将其混合, 即为成品。这种产品需要有干燥的生产环境、效率较高的粉碎机 and 混合机。再一种是经成型、烘干等处理的生产方式, 过程如下。

(1) 合料 即按照配方投料混合。果味固体饮料一般的配方是白砂糖 97%, 柠檬酸或其他食用酸 1%, 香精 0.8%, 食用色素控制在国家食品卫生标准之内。果汁固体饮料的配方是以浓缩果汁取代全部或绝大部分香精, 柠檬酸和食用色素也可以不用或少用。两种固体饮料均可加麦芽糊精, 使用前应先过筛, 与已经粉碎过筛的糖粉在合料机中拌匀。食用色素和柠檬酸分别用水溶解, 分别投料, 再投入香精, 充分搅拌混合。投入混合机的水量占全部投料的 5~7%, 包括溶解用水和液态的香精。这是保证成型机能形成疏松颗粒的重要条件。

(2) 成型 将混合均匀和干湿适当的坯料用颗粒成型机造型, 使成颗粒状。颗粒大小一般以 6~8 目网筛为宜。

(3) 烘干 将颗粒坯料放在盘中进入干燥箱干燥。烘烤温度应保持 80~85℃, 以保证产品较好的色、香、味。

(4) 过筛 将烘烤完毕的产品通过 6~8 目筛进行筛选, 以除掉较大颗粒或少数结块, 使产品颗粒大小基本一致。

(5) 包装 将通过检验合格的产品摊晾至室温后包装。在较高的温度下包装时易产生产品回潮, 引起品质恶化。包装要注意隔水隔气, 否则也易引起回潮变质。

#### 9.3.2 蛋奶型固体饮料

蛋奶型固体饮料指含有蛋白质和脂肪的固体饮料。其主要共性原料是白砂糖、乳制品、蛋制品。在这项共性原料之外若加进饴糖(或称麦精)和可可粉, 则成为可可麦乳精; 若加进饴糖和多种维生素, 则成为强化麦乳精; 若加进人参浸膏、银耳浓浆等及一定量的麦芽糊精, 则成为人参奶品、银耳奶品等。生产工艺可用真空干燥法和喷雾干燥法, 但生产企业基本上都采用真空干燥法。工艺流程如图 27 所示。

(1) 化糖 先在化糖锅中加入一定量水, 然后按照配方加进砂糖、葡萄糖、饴糖及其他添加物如人参浸膏、银耳浓浆等, 在 90~95℃条件下搅拌溶化, 使全部溶解, 过滤后进入混合锅。待温度降至 70~80℃时, 在搅拌情况下加入适量碳酸氢钠, 以中和各种原料可能引进的酸度, 从而避免随后与之混合的奶质引起凝结现象。碳酸氢钠的加入量随各种原料的酸度高低而定, 一般加进为原料总投入量的 0.2% 左右。

(2) 配浆 先在配浆锅中加入适量的水, 然后按照配方加入炼奶、蛋粉、奶粉、可可粉、奶油, 使温度升高至 70℃, 搅拌混合。蛋粉、奶粉、可可粉等须先经 40~60 目筛, 避免硬块进入锅中而影响产品质量。奶油应先经熔化, 然后投料。浆料混合均匀后, 经 40~60 目筛网进入混合锅。

(3) 混合 在混合锅中使糖液与奶浆充分混合, 并加入适量的柠檬酸以突出奶香并提高奶的热稳定性。柠檬酸用量一般为全部投料的 0.002%。

(4) 均质 可用均质机、胶体磨、超声波乳化机等进行两次以上乳化。这一过程的主要作用是使浆料中的脂肪滴破碎成尽量小的微液滴, 增大脂肪滴的总表面积, 改变蛋白质的物理状态, 减缓或防止脂肪分离, 从而大大地提高和改善产品的乳化性能。

(5) 脱气 浆料在乳化过程中混进大量空气, 如不加以排除, 则浆料在干燥时势必发生气泡翻滚现象, 使浆料从烘盘中溢出, 造成损失。因此必须将乳化后的浆料在浓缩锅中脱气, 以防止上述不良现象发生。浓缩脱气所需的真空度为 96.0kPa (720mmHg), 蒸汽压力控制在 98kPa (1kgf/cm<sup>2</sup>) 以内。当从视孔中看到浓缩锅内的浆料不再有气泡翻滚时, 说明脱气已完成。脱气浓缩还有调整浆料水分的作用, 一般应使完成脱气的浆料水分控制在 28% 左右, 以待分盘干燥。

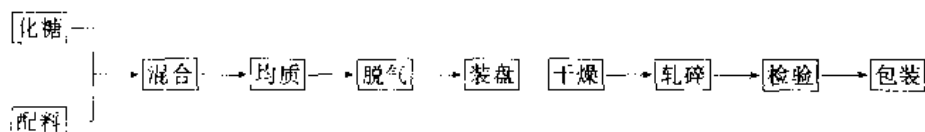


图 27 真空干燥法蛋奶型固体饮料生产工艺流程图

(6) 分盘 将脱气完毕并且水分含量合适的浆料分装于烘盘中。每盘数量须根据烘箱的具体性能及其他实际操作条件而定,每盘浆料厚度一般为0.7~1cm。

(7) 干燥 将装料烘盘在真空干燥箱中干燥,逐渐提高真空度,最后到96.0~98.7kPa(720~740mmHg),加热蒸汽压力在0.15~0.20MPa之间,时间90~100min,随后在不消除真空的情况下停汽供水冷却约30min。

(8) 轧碎 将干燥完毕的蜂窝状整块产品放进轧碎机轧碎。要注意操作的卫生和环境的温、湿度,以温度20℃、相对湿度40~45%为好。

(9) 检验 包装之前必须进行抽样检验。

(10) 包装 检验合格的产品在和轧碎同样控制温度、湿度的条件下进行包装。

(11) 强化 若强化脂溶性维生素时,应将其先溶解于奶油中,然后投料。

## 10. 特殊用途饮料和其他饮料

### 10.1. 概述

特殊用途饮料是随着特殊用途食品即功能食品的兴起而兴起的。社会的发展,使人们越来越重视自己的生活,除去享受之外,更比较多地考虑到和自身健康有关的问题。在各种保健食品纷纷登场之际,保健饮料又占据了非常重要的地位。为了加强对这一类食品的管理,不少国家政府相继对功能性食品制定了法规规定。中国政府最近颁布了《保健食品管理办法》,该法规中对保健食品描述为“表明具有特定保健功能的食品,即适宜于特定人群食用,具有调节机体功能,不以治疗疾病为目的的食品”。随着各国对这一类食品的管理力度的加强,曾一度出现过的鱼龙混杂的情况将会获得根本好转。

在前面章节中没有包括的软饮料品类纳入其他饮料范围。由于饮料品种繁多,新的品种又不断涌现,分类中把五花八门的各式各样的饮料全部单独列为一类,显得过于庞杂,因此把目前产量较小、市场较小或已退出市场成熟期的产品归入其他饮料范围。

### 10.2. 分类

中国软饮料分类标准将特殊用途饮料分为3种。

(1) 运动饮料 补充人体运动后失去的电解质、能量,以恢复人体体能的饮料。

(2) 营养素饮料 添加适当的食品营养强化剂,以补充某些人群所需不同营养素的饮料。

(3) 其他特殊用途饮料 为特殊人群的需用而调制的饮料。

其他饮料包括高糖果味饮料、非果蔬类植物饮料、其他水饮料等。

### 10.3. 生产工艺

软饮料作为功能性成分的载体,可以是前述的各种类型(瓶装水除外)。在生产中,关键是既能保持原类型饮料的特征,又能体现出其特殊功能。在特种功能性成分加入到饮料中以后,由于所加入成分的作用,可能会使原属类型的饮料发生变化或反应,使消费者不习惯或不认可,所以工艺学家的研究重点放在了如何使有效的功能成分既不发生变化,又能保证原载体饮料所具有的特点。

一种称之为龙芽槐木的保健饮料,具有抗疲劳、调节脂类代谢的功能,其主要起作用的成分是槐木皂甙(0.03mg/100ml)。其工艺流程如图28所示。

## 11. 经济概况

国际上的饮料消费,在发达国家和发展中国家之间的差别很大,但总的消费趋势是在逐年增长。美国饮料协会提供的1983年、1993年和1994年的水和各种饮料消费情况见图29,其中的软性饮料是指碳酸饮料、除原果汁外的果汁饮料等调配性饮料。由于美国人饮食习惯大都以软性饮料送食,故软性饮料在美国占消费之首位。中国从1991年到1995年的产量发展情况见图30,1994年的各种品类的软饮料比例见图31。

包装及包装材料的改进是促进饮料发展的重要一环。从瓶装、罐装、纸盒装到无菌包装及聚酯(PET)热固化瓶包装等,在生产速度、成本等方面均有了显著的改变。在包装容量方面,为了适应不同的需要,家庭用大包装及零用小包装并存。近年来,美国的家庭用18.9L(5gal)装的纯净水,售价与汽油不相上下。此外,在纯果汁的消费量及果汁饮料的消费量方面发生了戏剧性的变化,果汁饮料的消费量超过了纯果汁的量,这一方面的原因是纯果汁价格昂贵,更重要的则是由于食品科技的

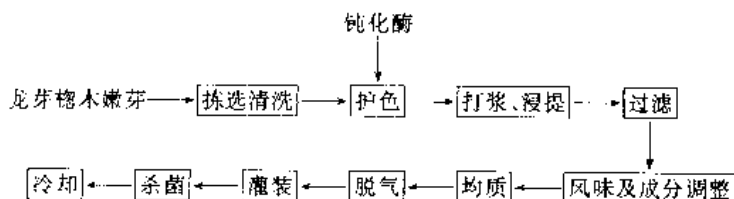


图28 龙芽槐木保健饮料生产工艺流程图

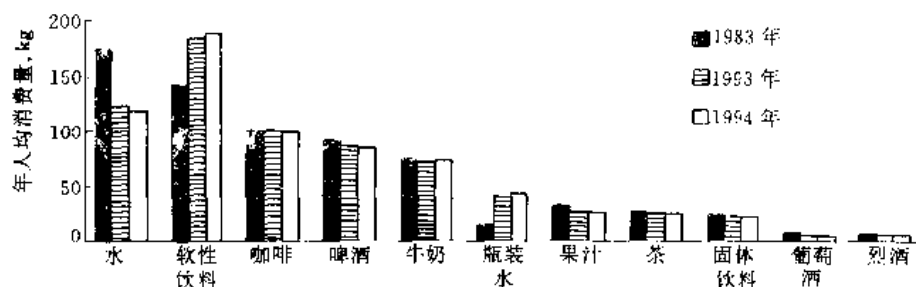


图 29 美国饮料消费情况

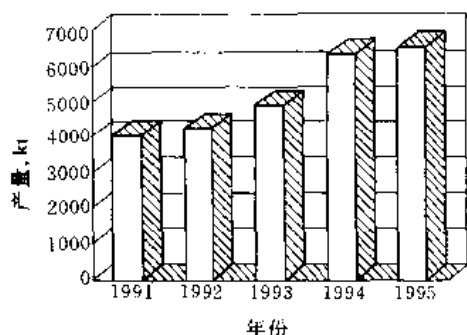


图 30 中国软饮料产量情况

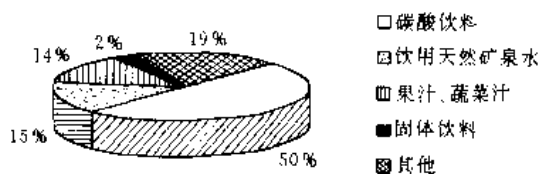


图 31 中国饮料品种分布情况

进步、食品添加剂的完备及其安全性,使含有少许原果汁调配出来的果汁饮料几可乱真。新的食品工程技术如超临界提取技术、超微粉碎技术、膜分离技术、高压技术的应用,也为饮料的技术开辟了新的领域,对提高质量、提高速度、可靠的卫生保证等提供了充分发展的前景。

### 基本参考文献

1. 邵长富、赵晋府主编,《软饮料工艺学》,中国轻工业出版社,北京,1987年。
2. 赵晋府、张林编,《软饮料工艺学》,农业出版社,北京,1990年。

3. 赵晋府、张林、阮美娟编著,《饮料生产技术问答》,中国轻工业出版社,北京,1995年。
4. 杜朋编译,《果蔬汁饮料工艺学》,农业出版社,北京,1992年。
5. 胡小松、李积宏、崔雨林编著,《现代果蔬汁加工工艺学》,中国轻工业出版社,北京,1995年。
6. 萧家捷、郑耀秋、张利奇、俞平编译,《果汁和蔬菜汁生产工艺学》,中国轻工业出版社,北京,1987年。
7. 刘志皋、高彦祥编,《食品添加剂基础》,中国轻工业出版社,北京,1994年。
8. 许本发、李宏建、柴金贞编著,《酸奶和乳酸菌饮料加工》,中国轻工业出版社,北京,1994年。
9. 凌关庭、王亦云、唐述潮编,《食品添加剂手册》,上册,化学工业出版社,北京,1989年。
10. 中国饮料工业协会,《中国饮料工业协会第一届常务理事会第二次会议文件汇编》,1994年。
11. 中国饮料工业协会,《中国饮料工业协会第一届常务理事会第三次会议文件汇编》,1995年。
12. 张连富,《长白山山野菜龙芽楸木菜汁饮料的初步研究》,天津轻工业学院硕士学位论文,1992年(内部资料)。
13. L. F. Green 等编,邵长富译,“软饮料工艺进展”,软饮料工业,(总 14),(1989)。
14. L. F. Green 等编,邵长富译,“软饮料工艺进展”,软饮料工业,(总 20),(1991)。
15. 王立民、安可士等主编,《中国矿泉水》,天津科学技术出版社,天津,1993年。
16. A. M. Огневиков 著,张人权译,《矿泉水》,地质出版社,北京,1958年。
17. 三浦 洋等,“改訂新版・ソフトドリンクス”,光琳,1991。
18. 陈经高,食品工业,(1),41(1995)。
19. 中国食品工业总公司,全国食品工业信息,(2),13(1995)。
20. 崔锐谦,软饮料工业,(2),12(1995)。

runhua he runhuaji

## 润滑和润滑剂 Lubrication and Lubricants

闫邱棣均 中国石油化工总公司石油化工科学研究院 (1., 2., 6., 7., 9., 10., 11.)

胡性禄 中国石油化工总公司石油化工科学研究院 (4., 5.)

唐俊杰 中国石油化工总公司石油化工科学研究院 (3., 8.)

|         |                           |     |         |                     |     |
|---------|---------------------------|-----|---------|---------------------|-----|
| 1.      | 润滑基本原理 .....              | 755 | 3.2.7.  | 钼油 .....            | 781 |
| 1.1.    | 流体动压润滑 .....              | 755 | 3.2.8.  | 钼酸酯合成油 .....        | 783 |
| 1.2.    | 流体静压润滑 .....              | 756 | 3.2.9.  | 含氟润滑油 .....         | 783 |
| 1.3.    | 弹性流体动压润滑 .....            | 756 | 3.2.10. | 其他合成油 .....         | 784 |
| 1.4.    | 混合润滑 .....                | 757 | 3.3.    | 应用 .....            | 785 |
| 1.5.    | 边界润滑 .....                | 757 | 3.3.1.  | 主要用途 .....          | 785 |
| 2.      | 石油润滑剂 .....               | 758 | 3.3.2.  | 适用范围 .....          | 785 |
| 2.1.    | 生产工艺 .....                | 758 | 4.      | 固体润滑剂 .....         | 786 |
| 2.1.1.  | 蒸馏 .....                  | 758 | 4.1.    | 石墨 .....            | 786 |
| 2.1.2.  | 精制 .....                  | 758 | 4.2.    | 二硫化钼 .....          | 787 |
| 2.1.3.  | 脱沥青 .....                 | 759 | 4.3.    | 聚四氟乙烯 .....         | 787 |
| 2.1.4.  | 脱蜡 .....                  | 759 | 4.4.    | 尼龙 .....            | 787 |
| 2.2.    | 各种石油润滑剂 .....             | 759 | 4.5.    | 氮化硼 .....           | 787 |
| 2.2.1.  | 基础油 .....                 | 759 | 4.6.    | 聚酰亚胺 .....          | 788 |
| 2.2.2.  | 内燃机油 .....                | 760 | 4.7.    | 氟化石墨 .....          | 788 |
| 2.2.3.  | 二冲程汽油机油 .....             | 762 | 4.8.    | 聚对羟基苯甲酸 .....       | 788 |
| 2.2.4.  | 船用柴油机油 .....              | 763 | 4.9.    | 应用 .....            | 788 |
| 2.2.5.  | 齿轮油 .....                 | 764 | 4.9.1.  | 适应工况 .....          | 788 |
| 2.2.6.  | 液压油 .....                 | 766 | 4.9.2.  | 使用方法 .....          | 789 |
| 2.2.7.  | 导轨油、主轴油 and 全损耗系统用油 ..... | 769 | 4.9.3.  | 在特殊条件下的应用 .....     | 789 |
| 2.2.8.  | 压缩机油、冷冻机油 and 真空泵油 .....  | 770 | 4.9.4.  | 优缺点 .....           | 790 |
| 2.2.9.  | 汽轮机油 .....                | 772 | 5.      | 润滑脂 .....           | 790 |
| 2.2.10. | 绝缘油 .....                 | 773 | 5.1.    | 组成和结构 .....         | 791 |
| 3.      | 合成润滑剂 .....               | 775 | 5.2.    | 润滑液体 .....          | 791 |
| 3.1.    | 概述 .....                  | 775 | 5.3.    | 稠化剂 .....           | 792 |
| 3.1.1.  | 分类 .....                  | 775 | 5.3.1.  | 皂基稠化剂——脂肪酸金属皂 ..... | 792 |
| 3.1.2.  | 特点 .....                  | 776 | 5.3.2.  | 非皂稠化剂 .....         | 792 |
| 3.2.    | 各种合成润滑剂 .....             | 776 | 5.4.    | 添加剂 .....           | 793 |
| 3.2.1.  | 聚 $\alpha$ -烯烃合成油 .....   | 776 | 5.4.1.  | 胶溶剂 .....           | 793 |
| 3.2.2.  | 聚丁烯合成油 .....              | 777 | 5.4.2.  | 抗氧化剂 .....          | 793 |
| 3.2.3.  | 烷基苯合成油 .....              | 778 | 5.4.3.  | 极压抗磨剂 .....         | 793 |
| 3.2.4.  | 酯类合成油 .....               | 779 | 5.4.4.  | 防锈剂 .....           | 793 |
| 3.2.5.  | 磷酸酯合成油 .....              | 780 | 5.4.5.  | 防水剂 .....           | 793 |
| 3.2.6.  | 聚亚烷基醚合成油 .....            | 780 | 5.4.6.  | 拉丝性增强剂 .....        | 793 |

|        |                  |     |        |              |     |
|--------|------------------|-----|--------|--------------|-----|
| 5.5.   | 性质               | 793 | 8.2.   | 介质状态         | 804 |
| 5.5.1. | 性质评价             | 793 | 8.2.1. | 油型           | 804 |
| 5.5.2. | 评价项目             | 793 | 8.2.2. | 可溶性油         | 804 |
| 5.6.   | 分类               | 795 | 8.2.3. | 半合成液         | 804 |
| 5.6.1. | 皂基润滑脂            | 795 | 8.2.4. | 合成液          | 804 |
| 5.6.2. | 复合皂基润滑脂          | 795 | 8.3.   | 作用及性能评定      | 805 |
| 5.6.3. | 非皂基润滑脂           | 796 | 8.3.1. | 切削液          | 805 |
| 5.7.   | 使用和保管            | 796 | 8.3.2. | 成型加工润滑剂      | 805 |
| 5.7.1. | 使用               | 796 | 8.3.3. | 金属加工润滑剂的性能评定 | 805 |
| 5.7.2. | 保管               | 796 | 8.4.   | 组成           | 805 |
| 6.     | 气体润滑剂            | 796 | 8.5.   | 使用管理         | 806 |
| 7.     | 添加剂              | 797 | 8.5.1. | 水质控制         | 806 |
| 7.1.   | 氧化抑止剂(抗氧剂、金属钝化剂) | 797 | 8.5.2. | 使用过程中的质量监控   | 806 |
| 7.2.   | 降凝剂(倾点下降剂)       | 798 | 8.5.3. | 废液处理         | 806 |
| 7.3.   | 粘度指数改进剂          | 798 | 9.     | 测试与分析        | 806 |
| 7.4.   | 清净和分散添加剂         | 799 | 9.1.   | 物理性质         | 806 |
| 7.4.1. | 羧酸盐类             | 800 | 9.1.1. | 密度           | 806 |
| 7.4.2. | 磺酸盐              | 800 | 9.1.2. | 粘度           | 806 |
| 7.4.3. | 酚盐、硫代酚盐和水杨酸盐     | 800 | 9.1.3. | 浊点和倾点        | 806 |
| 7.4.4. | 硫代膦酸盐            | 800 | 9.1.4. | 闪点           | 806 |
| 7.4.5. | 丁二酰亚胺型无灰分散剂      | 800 | 9.1.5. | 苯胺点          | 806 |
| 7.5.   | 抗磨剂              | 800 | 9.1.6. | 蒸发损失         | 806 |
| 7.5.1. | 含硫极压抗磨剂          | 801 | 9.1.7. | 蒸馏           | 806 |
| 7.5.2. | 含磷极压抗磨剂          | 801 | 9.1.8. | 剪切安定性        | 807 |
| 7.5.3. | 含氮极压抗磨剂          | 801 | 9.1.9. | 表面现象         | 807 |
| 7.5.4. | 有机金属盐极压抗磨剂       | 801 | 9.2.   | 化学性质         | 807 |
| 7.5.5. | 硼酸盐极压抗磨剂         | 802 | 9.2.1. | 残炭           | 807 |
| 7.6.   | 防锈添加剂            | 802 | 9.2.2. | 硫酸盐灰分        | 807 |
| 7.6.1. | 磺酸盐类             | 802 | 9.2.3. | 中和值、酸值、总碱值   | 807 |
| 7.6.2. | 羧酸及其盐类           | 802 | 9.2.4. | 腐蚀性试验        | 807 |
| 7.6.3. | 有机磷酸盐            | 802 | 9.2.5. | 水解安定性        | 807 |
| 7.6.4. | 酯型防锈剂            | 802 | 9.2.6. | 对密封材料配伍性     | 807 |
| 7.6.5. | 含氮杂环化合物          | 802 | 9.2.7. | 氧化安定性        | 807 |
| 7.7.   | 抗泡剂              | 802 | 9.2.8. | 组成结构分析       | 807 |
| 7.8.   | 乳化剂和破乳化剂         | 803 | 9.3.   | 机械试验测试方法     | 807 |
| 8.     | 金属加工润滑剂          | 803 | 9.4.   | 发动机试验        | 808 |
| 8.1.   | 分类               | 803 | 10.    | 环境保护         | 808 |
| 8.1.1. | 按润滑性能分类          | 803 | 11.    | 毒性与安全        | 809 |
| 8.1.2. | 按化学组成分类          | 803 | 参考文献   |              | 810 |
| 8.1.3. | 按使用范围产品品种分类      | 804 | 基本参考文献 |              | 811 |

润滑的主要目的是隔离两个作相对运动的表面以降低摩擦和磨损。同时,根据机械动作的需要,还可以起到冷却、防腐、密封、清洗和阻尼等作用。牛油等动植物油脂早在14世纪已被用作润滑材料。由于石油的提炼和开

发得到迅速发展,如今,各种粘度的石油润滑油,或掺入一些合成润滑油的润滑剂成为主要的润滑材料<sup>[1]</sup>,并演变和发展成包括发动机、齿轮、汽轮机、液压、冷冻和空气压缩机以及金属加工等门类齐全的各种润滑油品。此

外,二硫化钼、石墨等固体润滑剂也发展较快,用于各种特殊场合。

润滑剂中添加剂的作用处在重要地位。添加剂始用于 30 年代,但发展较快。据不完全统计,西方国家 70 年代初润滑油产量约 22Mt,迄至 70 年代末增为 24Mt,10 年内只增加了 9.1%。同期,添加剂产量却从 800kt 以上增为 2000kt 以上,增加率超过了 100%。说明了添加剂已成为润滑剂品种和质量发展中的重要手段。

## 1. 润滑基本原理

物体表面总是不平滑的,两个互相接触的物体,当发生相对运动时其凸起部分阻挡着相互间的运动,就会产生摩擦。另外,互相接触部分分子间的引力也会导致摩擦,例如很光滑的表面,由于互相接触的部分增多,由分子间引力产生的摩擦阻力反而更大。

为了不使两个金属表面直接接触发生干摩擦,就要采取液体润滑的方法。液体润滑就是用一层具有一定厚度的液体层(或膜)来隔开两个工作面,以液体(或流体)摩擦来代替干摩擦。从表 1 中数据可以看出,它的摩擦系数远低于干摩擦。所以,液体润滑的形成能降低摩擦阻力,从而达到减少磨损的目的。

表 1 干摩擦与液体摩擦的比较<sup>[2]</sup>

| 摩擦方式     | 摩擦系数      | 磨损   |
|----------|-----------|------|
| 干摩擦(滑动)  | 0.3       | 严重磨损 |
| 干摩擦(滚动)  | 0.005     | 轻微磨损 |
| 混合摩擦(滚动) | 0.005~0.3 | 显著磨损 |
| 流体摩擦     | 0.005~0.1 | 接近零  |

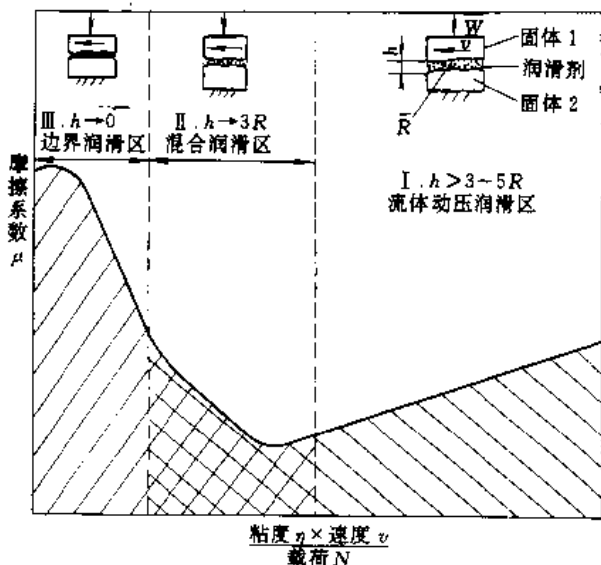


图 1 斯梯贝克曲线与润滑类型  
h—润滑油膜厚度; R—表面粗糙度

润滑剂的润滑作用,就是把一种具有润滑性能的物质加到机器的摩擦面间,以达到降低摩擦减少磨损的目的;同时,还可以从摩擦载负区带走摩擦热和磨损颗粒以及防止外来物质对润滑的破坏作用。

润滑按其实施方式,可分为流体动压润滑、流体静压润滑、弹性流体动压润滑、混合润滑和边界润滑。

润滑油的粘度  $\eta$ 、法向载荷  $N$  和运动速度  $v$  对滑动轴承摩擦力的影响见 Stribeck 曲线图(图 1)<sup>[1]</sup>。图中通过三者之比的无因次“轴承参数”的变化,说明了润滑的类型。图中也列出了表面粗糙度  $R$  与油膜厚度  $h$  的比值同润滑类型的关系。

### 1.1. 流体动压润滑

流体动压润滑是依靠两个相对运动物体表面的形状和速度,在作相对运动时润滑油(液)产生收敛性油楔,形成带压力的流体膜而将两运动表面分开。图 1 中 I 区即为流体动压润滑区,此时油膜厚度为液体分子层大小的千百倍,分隔作用来自相对运动时油楔的收敛作用。油楔力的大小与液体的粘度和速度有关。粘度大速度快,油楔力也越大,对流体动压润滑膜的形成有利。而负载的增加便需要更大的油楔力才能形成流体动压膜。对于机械设备来说,在过度和负载恒定不变的设计制造情况下,只能采取合适粘度的润滑油才能保证流体动压润滑。

图 1 中也列出润滑油膜厚度与表面粗糙度的比值大于 5 才能保证流体动压润滑的实现。但此值若超过 100,会导致振动和不稳定现象。

在流体动压情况下,两个摩擦表面完全被油膜分隔而不直接接触,一般不产生磨损,但有可能产生表面疲劳和气蚀磨损。另外,在起动和停止的瞬间,油膜尚未形成和消失,也会产生一定磨损。

对于轴承来说,润滑油的粘度、转速和负载是决定能否形成流体动压润滑的三个主要因素。可用轴承特性因数  $C$  表示:

$$C = \frac{\eta \cdot v}{N}$$

式中  $\eta$ ——粘度,  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ;

$v$ ——转速,  $\text{r/min}$ ;

$N$ ——压力,  $\text{kgf/m}^2$  ( $1\text{kgf/m}^2 = 0.098\text{MPa}$ )。

实践证明,  $C$  值在 500~600 足以保证流体动压润滑的形成。

据上分述,流体动压润滑有两个必不可少的因素:一为液体必须是粘性的;另一为两个相对运动表面的几何形状产生收敛型油楔,形成足够的承载压力,使两个表面得以分开。但是,液体在两个狭窄的间隙间的流速与动压力分布是不均匀的。液体的有效粘度以及它在润滑间隙



中的流速是决定承载负荷的液膜形成的主要因素。图 2 示出润滑液膜的厚度与动压力的最后状况<sup>[4]</sup>。

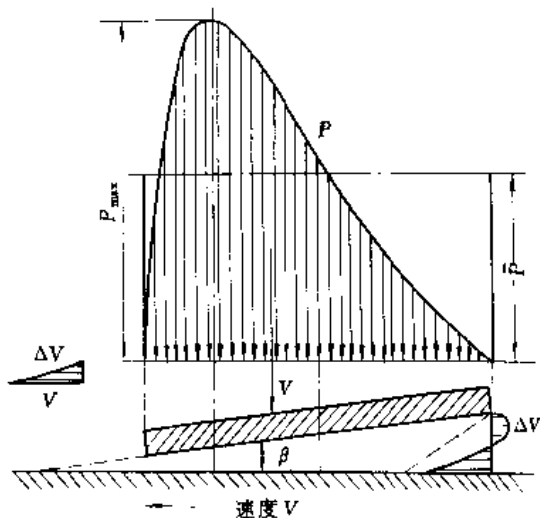


图 2 平板 (坡角为  $\beta$ ) 上油膜中的速度分布  $\Delta V$  及润滑油压力  $P$

但是, 滑动轴承在高速运转时所产生的高剪切速率可使润滑间隙中的层流流动变为湍流流动。此时, 滑动阻力急剧上升, 轴承温度也上升并影响油品的粘度和轴承自由转动。对此, 应以无因次雷诺准数 ( $Re$ ) 加以衡量。此值高于 1900 时为湍流流动。另外, 还要测算索莫菲尔德数  $S_0$ , 此数小于 1 时说明轴承处于快速运转范围, 大于 1 时则处于高载荷和低转速范围。其中心就在于调整轴承间隙和选择合适的油品粘度。

## 1.2. 流体静压润滑

流体静压润滑又称外供压润滑。即在轴承外部安装一台辅助泵使润滑油升压到分离滑动侧所需的压力, 这样高压的润滑油膜可将支承的轴托起, 因此, 不论轴静止或转动均能产生油压, 在整个操作过程中可以避免磨损和充分的油膜润滑。

流体静压润滑有两种: 一为定压供油系统, 压力大小由溢流阀调节后再分送入各油腔; 另一为定量供油系统, 即油腔中的油量恒定, 自动调节油腔压力来适应负载的变化。

在流体静压润滑中所用的压力在 20~30MPa 之间。压力使粘度增大以及由于温升使粘度下降, 这两个因素在流体静压润滑系统中必须加以考虑。

## 1.3. 弹性流体动压润滑<sup>[5,6]</sup>

弹性流体动压润滑是流体动压润滑中的特殊情况, 对于它的认识和理解, 代表了 20 世纪摩擦学领域的一个

重要成就。在流体动压润滑中, 把两个接触表面均看成是刚性的, 几何状态保持不变, 而润滑油的粘度不随压力而变化, 在一定温度下是恒定的。

但是, 在齿轮、凸轮、滚动轴承等零件之间呈集中的点接触或线接触, 应力呈半椭圆式曲线, 中间部分压力特别高, 金属体达到弹性变形程度, 此时, 两表面间的润滑油粘度也随压力而显著增大。这种现象的出现, 便是弹性流体动压润滑的范畴。故弹性流体动压润滑就是相对运动表面的弹性变形和流体的动压作用都对润滑油膜的润滑性起润滑作用的一种润滑状态。

图 3 显示典型的弹性流体动压接触的压力分布情况。压力曲线由赫兹接触应力与润滑剂的压粘效应配合而成, 而在流体出口处出现压力突然升高的峰值。

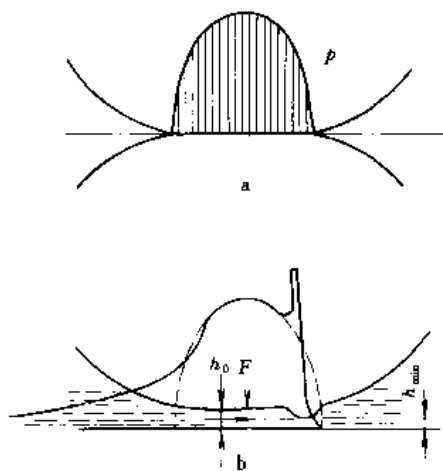


图 3 弹性流体动压接触的压力分布  
a. 赫兹接触; b. 等温光滑表面弹性流体动压接触的压力分布曲线和油膜形状

弹性流体动压润滑在图 1 的司梯贝克润滑类型曲线图上的 I 区, 但它的膜厚比在 I~10 之间。在弹性流体动压接触时, 油膜厚度若大于表面粗糙度 3 倍以上, 滑动表面可得到有效润滑, 称作完全弹性流体动压润滑。因此, 形成弹性流体动压润滑的关键是高压下润滑油粘度的增大。例如, 和常压下粘度相比, 压力升到 140MPa 时粘度增加 10 倍; 而压力升到 1400MPa 时, 矿物油的粘度增加 1000 倍以上, 变得像玻璃一样无法流动了, 能经受住很高的负载而不被挤出。

弹性流体动压润滑理论 70 年代起有突破性进展, 并在滚动轴承、齿轮、凸轮以及人工关节的球形支承领域得到应用。弹性流体动压润滑可与流体动压润滑一样, 润滑剂将两个滑动表面完全隔开, 不发生直接接触, 可以不产生磨损。但当进入部分弹性流体动压润滑状态时, 可能产生擦伤、点蚀以及胶合, 因此, 油中须加入适量抗磨添加剂。

## 1.4. 混合润滑

混合润滑又称半流体摩擦、半流体润滑、不稳定润滑或薄油膜润滑。当作相对运动的两个摩擦表面间的润滑的膜局部遭受破坏,以致摩擦接触点发生了部分边界摩擦或干摩擦,此时,两个摩擦面间仍有可见的润滑油层,但由于负荷高、速度低、润滑油不足或摩擦面几何形状不利于形成油楔,一部分表面凸体或峰点发生直接接触。润滑剂油膜厚度与表面粗糙度之比值小于 3,属于易发生混合润滑区。

在混合润滑中,所施加的总负载,一部分由润滑剂膜厚的流体动压作用承担,另一部分由表面微凸体的触点承担。即总摩擦力的一部分来自润滑油的粘度,另一部分来自微凸体接点的剪切阻力。图 4 为混合润滑的压力生成示意图<sup>[7]</sup>。

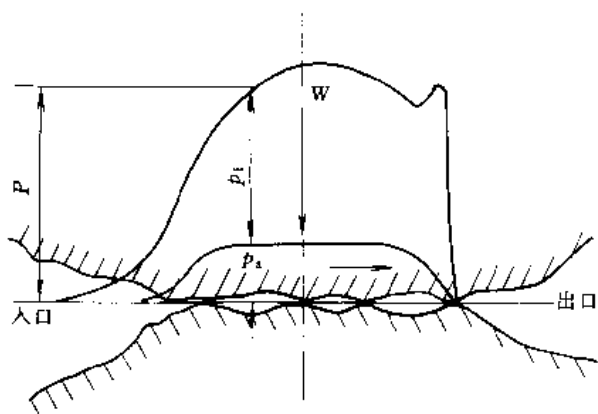


图 4 混合润滑压力生成示意图

$P$ —总压力;  $p_t$ —流体生成压力;  $p_s$ —峰端接触压力

最易发生混合润滑的条件是:机器的起动和停止、往复运动和摆动;负荷或速度急剧变化;负载过大;温度偏高;润滑油粘度太低;供油不足等。在具体使用中,发动机的活塞与汽缸壁之间、啮合齿轮等较易产生混合润滑。

原则上,混合润滑中所有的磨损现象都会发生。润滑性或油性好的润滑油,可以减少磨损或免于擦伤或烧结。

## 1.5. 边界润滑

当摩擦面间的负载很高或运动速度很慢,或其方向和速度经常改变时,润滑油膜难于形成油楔。这时所测得的摩擦系数与所用润滑油的粘度没有一定的关系。润滑剂在这种不服从流体动压润滑的条件下所表现的减少摩擦和磨损的能力称为油性或润滑性。这一润滑状态便称为边界润滑或边界摩擦。

边界润滑下的物体表面情况的示意图见图 5<sup>[8]</sup>。这种润滑方式有如下特点:

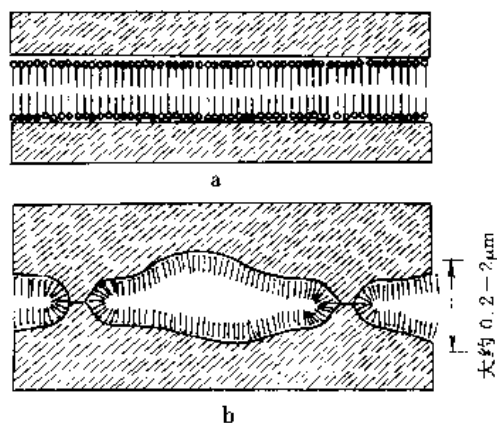


图 5 边界润滑条件下固体物表面状态示意图

a. Hardy 关于脂肪酸的物理吸附现象的概念;  
b. Bowden 关于润滑过程的概念 (他认为在小油腔中保护层已被破坏)

- ① 两固体表面靠得很近,微凸体之间发生明显接触;
- ② 流体动压润滑作用和润滑油的粘度对此变得无关紧要;
- ③ 摩擦学特性决定于润滑剂和固体表面间的相互作用,并由边界膜提供润滑作用。

润滑剂与金属表面生成保护性边界润滑膜有 3 种方式:物理吸附、化学吸附和化学反应。

(1) 物理吸附 当润滑剂分子以范德华力吸附在金属表面上时,就产生物理吸附膜。这层膜是弱键合的具有可逆性的单分子层或多分子层,吸附热较小 (8.37~41.87 kJ/mol),吸附强度低,对温度很敏感。极性分子,如长链脂肪酸具有最佳取向垂直吸附,分子高度为 1.9 nm。各键之间具有强大的横向聚合或内聚力,所形成的边界膜,具有防止微凸体互相贯穿的能力,从而抑制了金属与金属的接触,而且,在最外层的两个单分子层之间还形成了低剪切强度地带,降低了摩擦系数。

这种物理吸附膜对温度很敏感,受热会引起膜的解吸、消向或膜的熔化,故只能局限于基体温度低和产生摩擦热少,即轻负荷、滑动速度低的条件。

(2) 化学吸附 润滑剂分子靠化学键吸附在金属表面上时,即产生化学吸附。与物理吸附相比,化学吸附是不完全可逆的,吸附热较大 (41.87~418.7 kJ/mol)。例如硬脂酸与金属表面氧化铁在水参与下生成硬脂酸铁金属皂膜,在边界润滑中化学吸附具有代表性。这种皂具有合乎需要的剪切性能,熔点 (120℃) 比原脂肪酸 (熔点 69℃) 高。在熔点以下,均能有效地起到润滑作用。

化学吸附膜只能在中等负荷、温度和滑动速度下起到润滑作用。在苛刻条件时,膜会消向、软化或熔化而失效。

(3) 化学反应<sup>[3,10]</sup> 润滑剂分子与金属表面间有价电子交换时就发生化学反应并生成新化合物。化学反应膜具有较高的活性与键能,而且完全不可逆转。润滑剂中含硫、磷或氯活性元素的极压添加剂,在苛刻条件下,即重载、高滑动速度和高温条件下,因受热而分解,释放出硫、磷或氯等原子,在边界上与铁生成剪切强度低但熔点高的硫化物、磷化物或氯化物极压薄膜。此种薄膜比物理吸附或化学吸附膜稳定,有时,在同一分子或一种润滑剂中,含有几种活性元素时,效果会更好。但是,它们的活性不能太活泼,不然会加大腐蚀磨损。

图6示出3种边界润滑膜的示意图<sup>[11]</sup>。

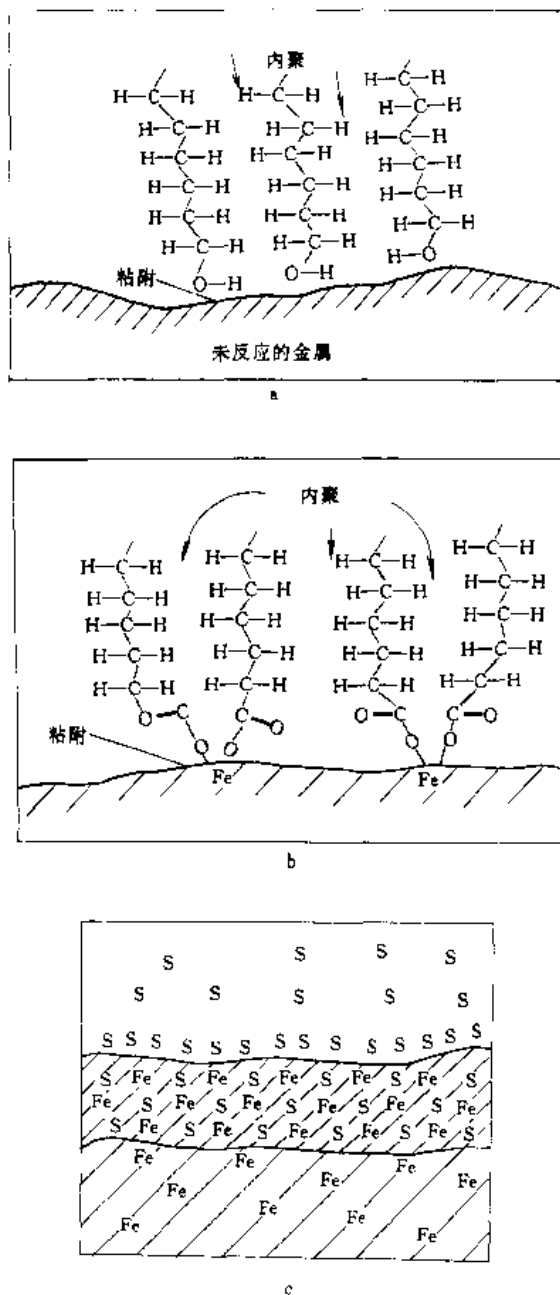


图6 边界润滑膜示意

a. 物理吸附膜; b. 化学吸附膜; c. 化学反应膜

## 2. 石油润滑剂<sup>[12,13]</sup>

石油润滑剂从石油(又称原油)中制得。它是各种碳氢化合物(烃类)的复杂组分,还含有少量的含硫、氮、氧的非烃类化合物。润滑油的分子量分布也较宽,可自250直到1000。它的物理和化学性质,例如粘度、粘度-温度-压力特性以及氧化和腐蚀等使用性能均和烃类化合物中烷烃、芳香烃、环烷烃的组分结构和含量有密切关系。这些组分的各自含量又随着原油的种类而差异很大,例如石蜡基原油中的润滑油含有较多的蜡,但芳香基原油的润滑油则含有较多的稠环芳烃和沥青质和胶质等。

### 2.1. 生产工艺

为了制得合用的润滑油,一般均要经过加工提炼,如蒸馏、精制、脱沥青、脱蜡和补充精制等几个步骤(见石油炼制)。

#### 2.1.1. 蒸馏

从原油中蒸出汽油、煤油、柴油后所残留的常压渣油,再经过真空蒸馏,根据减压下沸点的不同,得到粘度从低到高的几个润滑油馏分。对于同一种原油,便可以利用此法得到各种润滑油组分。表2<sup>[14]</sup>是大庆原油常压渣油的减压所得各个馏分的理化分析数据。

表2 大庆润滑油各馏分的性质

| 沸点范围(常压)<br>℃ | 密度(20℃)<br>g/ml | 运动粘度, mm <sup>2</sup> /s |       | 凝固点<br>℃ | 残炭<br>% |
|---------------|-----------------|--------------------------|-------|----------|---------|
|               |                 | 50℃                      | 100℃  |          |         |
| 350~375       | 0.8034          | 5.89                     | 2.37  | 24       |         |
| 375~400       | 0.8036          | 7.84                     | 2.91  | 35       |         |
| 400~425       | 0.8130          | 10.97                    | 3.62  | 40       |         |
| 425~450       | 0.8249          | 15.61                    | 4.65  | 43       |         |
| 450~475       | 0.8383          |                          | 6.31  | 47       | 0.09    |
| 475~500       | 0.8456          |                          | 8.92  | 52       | 0.09    |
| 500~525       | 0.8502          |                          | 11.52 | 55       | 0.38    |
| >525          | 0.9357          |                          | 136   | 41       | 7.9     |

#### 2.1.2. 精制

精制的目的是除去色深、易生成氧化胶状物、酸性组分以及低粘度指数成分等所谓非理想烃类组成,以便得到色浅、氧化稳定、粘度指数高、对添加剂感受性好的理想烃类组成。润滑油精制方法计有3种类型,即酸处理、溶剂精制和加氢精制。

(1) 酸处理 润滑油原料利用硫酸或发烟硫酸处理是一个传统的老工艺,目前已经不用或很少应用了。它可以改善油的颜色及色泽稳定性,也可稍改善油的粘度指数。油的密度也有所降低,沥青和胶质可以明显减少。酸

处理主要缺点在于所生成的酸渣,会污染环境又难于处理。利用发烟硫酸处理润滑油,仅限于生产白油和制备磺酸盐等特殊产品。

(2) 溶剂精制 利用液-液萃取原理除去润滑油原料中的芳烃、胶质等不理想组分,以得到色浅、氧化安定性好、粘-温性高、残炭和酸值均有改善的基础油。常用糠醛、苯酚、甲基吡咯烷酮 3 种溶剂,根据原料油性质和溶剂精制的条件,精制油收率约在 50~90% 之间,从石蜡基原油的润滑油料中可得到粘度指数较高(90~100)和芳烃较低(约 5~10%)的基础油,因此,颜色、色泽稳定性和残炭均有显著改善。被溶剂抽出的抽出油,由于芳烃含量较高,可以用作橡胶工业的加工油、印刷工业用油、燃料油组分以及燃料二次深度加工的原料油等。

(3) 加氢精制 加氢精制是利用催化剂对原料油进行加氢,以除去(或改质)芳烃以及含硫、氮、烯烃等不理想杂质或组分。通常有 3 种加氢精制工艺。

a. 加氢补充精制 属于缓和加氢工艺,用于溶剂精制后油的后处理。

b. 加氢精制 用以改善油的色泽、气味、安定性和抗乳化性。

c. 高压加氢 较苛刻条件下的加氢工艺,可以几乎全部除去稠环芳烃,甚或达到芳烃的加氢开环和正烷烃的加氢异构化,因此可以得到质量全新的优质基础油,例如低凝的特高粘度指数润滑油。

(4) 吸附精制 润滑油的吸附精制有两种工艺:一为渗滤法,原料油自上至下通过吸附剂层,所用的吸附剂有粒状白土等;另一为接触法,原料油与吸附剂充分混合后,经接触搅拌和过滤即可。通过吸附精制可以得到色浅和安定性好的润滑油。除了特殊产品外,这两种吸附精制工艺均被加氢精制所取代。

### 2.1.3. 脱沥青

常压渣油经过真空蒸馏出若干个润滑油料后,还残留一定比率的真空渣油(又称减压渣油),这是制取高粘度润滑油的重要原料,但渣油中含有沥青质、胶质等高残炭值不安定组分,利用低分子正烷烃进行液-液萃取除去这些有害组分。常用的液态低分子正烷烃为丙烷,故在工业上也称丙烷脱沥青。也有用丁烷、戊烷直到庚烷的(见石油炼制)。在丙烷脱沥青过程中,润滑油组分溶解于丙烷中,而沥青质等则凝聚而沉淀出来。润滑油在丙烷中的溶解度随压力而增加,但随温度的上升而降低。整个丙烷脱沥青过程是在压力下在混合塔内逆流操作。通过丙烷脱沥青可得到高质量的光亮油料(brightstocks)和沥青,从中可制得 100℃ 运动粘度大于 45mm<sup>2</sup>/s 的高粘度和软化点大于 80℃ 的沥青。80 年代发展的超临界萃取,则可以改用戊烷作溶剂以便易于回收溶剂。

### 2.1.4. 脱蜡

利用结晶或萃取结晶工艺除去润滑油中的高熔点蜡以改进油的低温流动性和降低其倾点是脱蜡的主要目的。近期发展起来的催化脱蜡则是利用催化剂有选择地把油中侧链烃类在加氢裂解条件下转换成低沸点组分(见石油炼制)。

萃取结晶脱蜡工艺是用一些溶剂与油预先充分混合以改善所析出蜡的过滤性能。这些溶剂有甲基酮(MEK)、氯代烃类、甲苯以及它们的混合溶剂等。油与溶剂以一定比例预混合后,冷却到-12~-15℃ 以下,经过过滤后,便可得到低凝固点润滑油,同时得到蜡。有一种特殊的溶剂萃取脱蜡工艺,如 Dilchill 方法,加入大量预冷溶剂后激烈搅拌混合,可以得到凝点很低的润滑油和含油量小于 0.5% 的石蜡。

利用尿素络合脱蜡方法,在常温下(50~70℃)可以生产低凝点变压器油和中质润滑油。尿素络合脱蜡只能与正烷烃生成络合物而不与异构烷烃络合反应。因此,尿素络合脱蜡工艺的目的之一是生产正构烷烃。呈固体状的尿素和蜡的络合物过滤析出,再经溶剂冲洗、热水处理,便可分出正构烷烃和尿素溶液。

加氢裂化反应中还发生正烷烃的异构化反应而生成异构烷烃,可以得到凝固点很低的润滑油。但是,还有很重要的目的,是可以得到很高粘度指数(XHV1)的润滑油。例如常规的润滑油生产工艺只能得到粘度指数 95~100 的润滑油,加氢裂化工艺则可得到粘度指数 150 的润滑油。

## 2.2. 各种石油润滑剂

随着科学技术的发展,润滑剂的领域不断拓宽,很多润滑剂已不单纯从矿物油生产,下面介绍的石油润滑剂是以矿物油(石油)为原料或以矿物油原料为基础,增加一些添加剂。

### 2.2.1. 基础油

生产各种性能不同的润滑油产品,需要不同粘度级别和不同性质的基础油。通常从一种原油中可以制得 3~5 种基础油馏分和一种精制的残渣油基础油,它们的粘度级别可以从轻质润滑油直到粘度很大的重质残渣润滑油。调整润滑油加工的精制深度或选用不同原油进行润滑油加工,可以得到粘温特性、老化安定性、倾点等低温性能不同的基础油。其最终目的是以较经济和较合理的加工方法来满足成品油的各项要求。基础油之间的调合,是调节油品粘度以及制取具有一定性能油品的基本手段。从石蜡基原油可以通过溶剂精制、脱蜡和白土补充处理的加工方法制得粘温特性较好(粘度指数 90 以上)的各种粘度级别的基础油,缺点便是难于制得倾点较低

表 3 加工深度不同的 150 基础油<sup>①</sup>典型性质<sup>[16]</sup>

| 项 目                            | 加工深度  |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                | HV1   | HV1 W | HV1 S | MV1   | MV1-W | MV1-S | LV1   |
| 运动粘度 (40℃), mm <sup>2</sup> /s | 28~32 | 28~32 | 28~32 | 28~32 | 28~32 | 28~32 | 28~32 |
| 色度                             | 1.5   | 1.5   | 1.0   | 1.5   | 1.5   | 1.0   | 1.0   |
| 粘度指数                           | 100   | 100   | 100   | 60    | 60    | 60    |       |
| 闪点 (开杯), ℃                     | 200   | 200   | 200   | 170   | 170   | 170   | 160   |
| 倾点, ℃                          | -9    | -15   | -15   | -9    | -15   | -15   | -35   |
| 氧化安定性 (旋转氧弹法, 150℃), min       | 200   | 200   | 200   | 150   | 200   | 200   | 200   |
| 蒸发损失, %                        |       |       |       |       |       |       |       |
| Noak 法 (200℃×1h)               | 报告    | 17    | 17    | 报告    | 17    | 17    | 报告    |
| 模拟蒸馏馏出量 (371℃)                 | 报告    | 17    | 17    | 报告    | 17    | 17    | 报告    |

① 150 基础油为高质量多级油的主要原料。

(例如-15℃以下)的低温流动性好的基础油。从环烷基原油中可以得到倾点小于-30℃的低温性优良的基础油,但是粘温特性差(粘度指数只有 20 或 40 以下)是它的弱点。由于环烷基原油资源日趋稀少,成为生产变压器油、冷冻机油的宝贵原料。石蜡基原油则是生产各种工业润滑油和优质发动机油的主要原料。标有“HV1”字头的基础油,代表从石蜡基原油(或其他加工工艺)得到高粘度指数基础油。标有“LV1”字头的是从环烷基原油等制得的低粘度指数基础油。“MV1”则代表从中间基原油中制得的具有中等粘温特性(即粘度指数 60 上下)的基础油。随着各种优质油品的需求,出现了分别追加“S”和“W”字尾的基础油。例如“HV1-S”为深度精制的高粘度指数基础油,“HV1-W”为深脱蜡低倾点的高粘度指数基础油。从表 3 中所列几项主要理化性质中,可以区分它们在性质上的差别: MV1150 基础油的粘度指数只有 60, MV1 W 和 MV1-S 两种基础油在倾点、氧化安定性和蒸发损失 3 项性质上有较大的改善;但是, HV1-S 或 HV1-W 两种基础油的性质更好,是制备优质多级润滑油的理想原料。LV1 油的倾点在-35℃或更低,低温性能方面是利用 LV1 油的基础。

90 年代以来,各种性能要求更高的油品,要求应用 XHV1、UHV1 的特高粘度指数和超高粘度指数的基础油。它们的粘度指数可高达 150 左右<sup>[15]</sup>。

### 2.2.2. 内燃机油<sup>[17]</sup>

内燃机油或称汽油发动机油和柴油发动机油约占全部润滑油量的 40~50%。由于汽车产量的迅速增加,各类车用机油已占了较大比例。

发动机油应具有足够的粘度,保证在高温条件下的充分润滑。一定的粘度也是保证活塞与汽缸之间保持密封良好所必需的。但是,各类车用发动机却又面对环境温度很低时应能保证其顺利启动。显然,发动机油的粘度应能满足高温和低温条件下对于油品粘度的要求,亦即是它的使用温度包括了第一活塞压的 250~300℃或更高,

以及-35℃或更低的环境温度。因此,发动机油必须具备良好的粘温特性——高的粘度指数。此外,发动机油应具有较高的氧化安定性,在使用过程中不生焦和少生成油泥。还要一定的抗磨性,减少摩擦件的磨损。发动机油还面临燃料燃烧气体,特别是劣质含硫柴油的腐蚀性气体的污染,即要求油品具有一定的中和能力和对于油烟等燃烧产物的悬浮分散性等。

(1) 粘度分类 美国汽车工程师学会 (SAE) 和 ASTM 联合提出了发动机油的粘度分类,见表 4<sup>[18]</sup>。

表 4 SAE 曲轴箱润滑油粘度分级 (SAEJ-300FEB91)

| SAE<br>粘度<br>级号 | 最大低温粘度  |             | 边界泵送<br>温度(最<br>低),℃ | 运动粘度(100℃)<br>mm <sup>2</sup> /s |         | 高温高剪切<br>粘度(最小)<br>(150℃,<br>10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup> )<br>mPa·s |
|-----------------|---------|-------------|----------------------|----------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------|
|                 | 温度<br>℃ | 粘度<br>mPa·s |                      | 最小                               | 最大      |                                                                         |
| 0W              | -30     | 3250        | -35                  | 3.8                              |         | 2.9                                                                     |
| 5W              | -25     | 3500        | -30                  | 3.8                              |         | 2.9                                                                     |
| 10W             | -20     | 3500        | -25                  | 4.1                              |         | 2.9                                                                     |
| 15W             | -15     | 3500        | -20                  | 5.6                              |         | 3.7                                                                     |
| 20W             | -10     | 4500        | -15                  | 5.6                              |         | 3.7 <sup>①</sup>                                                        |
| 25W             | -5      | 6000        | -10                  | 9.3                              |         | 3.7                                                                     |
| 20              |         |             |                      | 5.6                              | 小于 9.0  |                                                                         |
| 30              |         |             |                      | 9.3                              | 小于 12.5 |                                                                         |
| 40              |         |             |                      | 12.5                             | 小于 16.3 |                                                                         |
| 50              |         |             |                      | 16.3                             | 小于 21.9 |                                                                         |
| 60              |         |             |                      | 21.9                             | 小于 26.1 |                                                                         |

① 不包括 5W/20。

这个粘度分类已在世界范围内普遍采用。含 W 字头的要求低温粘度和低温时的边界泵送性;不含 W 字头的,则以 100℃的运动粘度区分。目前受到推广应用的为多级发动机油,例如 10W-30 油,兼具 100℃运动粘度和-20℃的低温粘度。显然,多级油在粘温特性上有很大改进。图 7 中示出了多级油与相应两个单级油粘温特性对比<sup>[19]</sup>。事实已证明,使用多级油可以不受气候和地域而

必须换油的限制,同时还有可以节省燃料、降低磨损、延长使用寿命等优点。

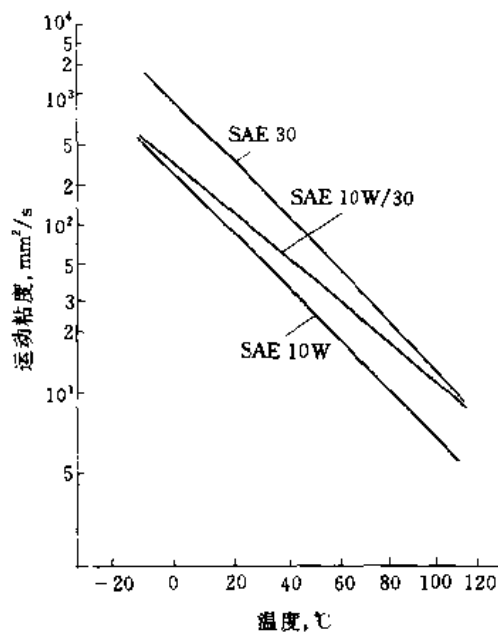


图 7 单级润滑油与多级润滑油的粘温特性

从 70 年代起,SAE、ASTM 和 CEC (欧洲协调委员会) 等系统,开展了反映发动机油在汽缸-活塞、凸轮-挺杆和轴承等高温和高剪切使用条件下的粘度(或油膜)状态。因为这时的粘度与粘度分类表中所规定的 100℃ 时的运动粘度更接近实际使用状态。

(2) 使用性能分类 随着汽车发动机的结构和工作条件的不断改进和强化,对发动机油的质量也不断提出新的要求。从 40 年代后期起,汽车发动机功率不断增大,体积缩小,结构紧凑,热负荷增加等,出现了粘环、轴承腐蚀和润滑油迅速变质;再加上汽车在城市道路停停开开低温运行情况下导致生成多量油泥而堵塞润滑油路。而另一方面,高功率发动机在高速公路行驶中的高速高温条件下,又促使润滑油氧化增稠和生成沉淀物 and 高温黑色油泥。高压压缩和高转速发动机会促使配气系统和凸轮 挺杆等处易于磨损。正压换气系统 (PCV) 虽然减少了排气污染,却恶化了曲轴箱润滑油的工作条件。汽车发动机排气的废气催化转换装置,有效地减少排气对城市空气的污染,却也对润滑油配方提出严格要求。另外,延长机油使用寿命以及柴油发动机的燃料燃烧的影响等,也均对润滑油提出质量上的各项新要求。表 5<sup>[20]</sup>集中地反映了不同时期对发动机油的要求。

表 5 发动机润滑油性能及使用范围分级 (SAE J183)

| A. 汽油机油——S 系列 |                                                                                                                                   |                                                         |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 代号            | 美国石油学会 (API) 油品使用范围概述                                                                                                             | 美国材料和试验学会 (ASTM) 油品性能概述                                 |
| SA            | 以前供汽油机和柴油机使用<br>用于运行条件非常温和的老式发动机,无需以添加剂来提高油品的防护性能。对油品使用性能无特殊要求。除汽车制造厂特别推荐外,已不再使用                                                  | 油品内除降凝剂及抗泡剂外不含其他类型的增加剂                                  |
| SB            | 供负荷很低的汽油机使用<br>用于运行条件温和的老式汽油机,只要求油品具有一定的防护性能。此种油品 30 年代已经使用,仅具有抗擦伤、抗氧化和抗轴承腐蚀性能。除汽车制造厂特别推荐外,已不再使用                                  | 油品具有一定程度的抗氧化和抗磨损性能                                      |
| SC            | 保证 1964 年汽油机使用<br>用于 1964~1967 年型小轿车和卡车的汽油机。此种油品能控制汽油机高、低温沉积物、磨损、锈蚀和腐蚀                                                            | 油品符合汽车制造厂 1964~1967 年的要求,主要用于小轿车,具有防止低温沉积物和锈蚀的性能        |
| SD            | 保证 1968 年汽油机维护使用<br>用于 1968~1970 年型小轿车和一些卡车的汽油机,也可用于规定使用此种油品的某些 1971 年以后的车型。此种油品防止汽油机高温及低温沉积物、磨损、锈蚀和其他腐蚀的性能优于 SC 级油,并可以用来代替 SC 级油 | 油品符合汽车制造厂 1968~1971 年的要求,主要用于小轿车,具有抗低温油泥和抗锈蚀的性能         |
| SE            | 保证 1972 年汽油机维护使用<br>用于 1972 年以后和某些 1971 年型小轿车以及一些卡车的汽油机。此种油品的抗氧化性和对汽油机高温沉积物、锈蚀和其他腐蚀的防护性能优于 SC 或 SD 级油,并可以用来代替 SC 或 SD 级油          | 油品符合汽车制造厂 1972~1979 年的要求,主要用于小轿车,具有高温抗氧化性能和防止低温油泥及锈蚀的性能 |

续表

| 代号                   | 美国石油学会 (API) 油品使用范围概述                                                                                                                                                | 美国材料和试验学会 (ASTM) 油品性能概述                                                                      |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| SF                   | 保证 1980 年汽油机维护使用<br>用于按汽车制造厂推荐的维护方法运行的 1980 年以后的小轿车及一些卡车的汽油机。此种油品的抗氧化性能和抗磨损性能优于 SE 级油, 还具有防止汽油机沉积物、锈蚀和其他腐蚀的性能, 可以用来代替 SE、SD 或 SC 级油                                  | 油品符合汽车制造厂 1980 年的要求, 主要用于小轿车, 具有抗油泥、抗漆膜、抗锈蚀、抗磨损和抗高温增稠的性能                                     |
| <b>B. 柴油机油——C 系列</b> |                                                                                                                                                                      |                                                                                              |
| CA                   | 供轻负荷柴油机使用<br>用于使用优质燃料、在轻到中负荷下运行的柴油机, 有时也用于运行条件温和的汽油机。对于一些非增压柴油机, 当其燃料质量对磨损和沉积物的防护性能无特殊要求时, 此种油品具有防止轴承腐蚀和活塞环区形成沉积物的能力。此种油品在 40 年代后期和 50 年代曾广泛应用, 但是除汽车制造厂特别推荐外, 已不再使用 | 油品符合 MIL-L-2104A 规格, 用于汽油机和以低硫燃料运行的非增压柴油机。MIL-L-2104A 规格 1954 年发表                            |
| CB                   | 供中负荷柴油机使用<br>用于在轻到中负荷下运行的柴油机, 但所用的燃料质量低, 需要油品对发动机磨损和沉积物有较高的防护性能。有时也可用于运行条件温和的汽油机, 此种油品 1949 年开始应用, 对于使用高硫燃料的非增压柴油机, 具有防止轴承腐蚀和高温沉积物的性能                                | 油品用于汽油机和非增压柴油机, 包括用高硫燃料进行柴油机试验的 MIL-L-2104A 级油品                                              |
| CC                   | 供中负荷柴油机和汽油机使用<br>用于在中及重负荷下运行的低增压柴油机, 并包括一些重负荷汽油机。此种油品 1961 年开始生产, 已应用于许多货车、工业及建筑车辆和农用拖拉机。对于低增压柴油机, 此种油品能防止高温沉积物; 对于汽油机, 能防止锈蚀和其他腐蚀及低温沉积物                             | 油品符合 MIL-L-2104B 规格, 具有低温防止油泥锈蚀的性能, 并且有适应低增压柴油机需要的性能。MIL-L-2104B 规格于 1964 年发表                |
| CD                   | 供重负荷柴油机使用<br>用于需要非常有效地控制磨损及沉积物的高速、大功率增压柴油机。此种油品于 1955 年生产采用, 增压柴油机使用优、劣质燃料油品都能防止轴承腐蚀和高温沉积物                                                                           | 油品符合开特皮勒拖拉机公司系列 3 润滑油的标准, 具有适应中增压柴油机需要的使用性能。系列 3 油品标准于 1955 年建立。相应的 MIL-L-45199 规格于 1958 年发表 |

80 年代末, 发动机油仍在继续发展。1989 年公布了 SG 级汽油规格, 主要针对使用中所发生的黑色油泥问题。在此新油品基础上, 又公布了 SH 级油的规格和发动机评定程序试验。在柴油机油方面, 原来的 CD 级油已经颁布使用了 30 多年, 为了满足重负荷柴油机的使用要求, 提高机油的耐高温性能, 减少活塞沉积, 降低活塞环和汽缸磨损, 提出了 CE 级油、CD-1 级油、CF-4 级油规格标准<sup>[21]</sup>。

另外, 欧洲的 CCMC 内燃机油分级标准, 大体上是在上述性能分级基础上, 补充若干项欧洲有代表性的发动机评定试验程序。欧洲 CCMC 汽油机油的 G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> 和 G<sub>4</sub> 基本上对应于上述分级的 SC, SF 和 SG 级; D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub> 对应于 CC, CD, CE 和 CF<sup>+</sup>。

### 2.2.3. 二冲程汽油机油

二冲程汽油机具有体积小、单位功率高、结构紧凑等优点。它的热负荷高, 散热性差, 活塞局部温度可达 370℃ 以上, 再加上二冲程发动机进入发动机的是润滑油

和汽油的混合物, 易在火花塞和活塞上生成沉积物, 造成活塞过热胀死和损坏火花塞以及提前点火和排气口堵塞等不良后果。

准确选用基础油和添加剂是一个重要问题。石蜡基基础油比环烷基基础油更易于生成沉积物。含金属清净剂可以减少沉积物的生成, 但无灰清净分散剂更为有效。事实证明, 在基础油中少用或不用残渣润滑油 (即光亮油), 可以减少冒烟和排气问题。采用新型无灰清净分散剂, 则更可以进一步抑制火花塞上沉积物的生成, 达到不短路和提前点火等现象。另外, 降低燃料中的润滑油含量可以使二冲程发动机产生的黑烟减少。因而, 二冲程发动机所规定的润滑油对汽油之比值已从 40 年代的 15:1 降为 80 年代的 100:1。见表 6<sup>[22]</sup>。

关于二冲程汽油机油的规格, 早在 60 年代曾提出 TL、TM 和 TS 三种, 分别代表纯直馏矿物油、低燃料-润滑油混合比 (含添加剂) 和高燃料-润滑油比 (含添加剂)。迄 1985 年, API、SAE、ASTM 和 CEC 正式提出了下述分类法, 见表 7。

表 6 二冲程机油燃料/润滑油混合比的发展情况

| 年 代       | 燃料/润滑油混合比 |
|-----------|-----------|
| 1940~1950 | 15:1      |
| 1950~1955 | 25:1      |
| 1965~1980 | 50:1      |
| 1980 以后   | 接近 100:1  |

表 7 API/CEC 二冲程汽油机油性能和发动机使用分类

| 分类    | 发动机操作特性                                              | 应用范围                                                 | 试验方法                                                                                           |
|-------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TSC-1 | 由于沉积物引起非破坏性的提前点火<br>易于产生排气系统堵塞                       | 机动自行车 (50CC 发动机)<br>小型发电机                            | Yamaha CE50S<br>(A) 动力损失<br>(CEC-L-20-A-79)<br>(B) 胀紧<br>擦伤<br>提前点火<br>(CEC-L-19-T-77)         |
| TSC-2 | 易于产生擦伤<br>提前点火<br>动力损失<br>(由于燃烧室积炭引起)<br>中等地易于产生高温粘环 | 小型摩托车<br>摩托车 (高动力负荷操作)<br>链锯                         | Ves Pa125T5<br>三项<br>胀紧<br>擦伤<br>提前点火<br>(CEC-L-21-T-77)                                       |
| TSC-3 | 中等程度地产生沉积物引起提前点火<br>损害<br>易于高温环粘结                    | 链锯 (燃料的润滑油 732=1)<br>摩托车<br>摩托雪橇<br>不要求 TC-W 油的水冷发动机 | Yamahny 350m <sup>2</sup><br>清净性<br>环粘法<br>Yamaha CE50S<br>胀紧<br>擦伤<br>提前点火<br>(CEC-L-19-T-77) |
| TSC-4 | 极易产生沉积物引起提前点火<br>易于环粘结 (燃料的润滑油等于 50:1)               | 水冷舷外发动机                                              | BTATC-W<br>OMC85hp(1517CC)<br>擦伤<br>使用性能<br>提前点火<br>锈蚀试验<br>混溶性试验                              |

注: 1989 年 1 月当这个发动机被废除时, 基于使用性能用 MOC40hp 发动机, 胀紧和提前点火用 Yamaha CE50S 时这个分类将变成 BIATC-WH。

这个分类方法和规格标准曾得到广泛采用。但从 80 年代末起, API 和 NMMA 又联合提出了 TA、TB、TC 和 TCW (包括 TCW、TCW II 和 TCW III) 4 种规格, 它们分别代表小于 50ml、50~200ml、20~500ml 和舷外水

冷机 4 种二冲程汽油机用油, 其中 TC-W II 和 TC-W III 较 TSC-4 油在使用性能上有较大改进。

日本是二冲程发动机生产大国, JASO (日本汽车技术协会) 提出了新的分类方法, 已被有关国家接受。此分类的特点在于打破了历来按风冷式和水冷式分类的原则。表 8 列出了二冲程发动机油的新的分类标准<sup>[23]</sup>。

表 8 JASO 二冲程机油分类标准 (相对值)

| 全球标准          | N/A | EGB | EGC | EGD |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| JASO 标准       | FA  | FB  | FC  | N/A |
| 润滑性 $\geq$    | 90  | 95  | 95  | 95  |
| 起动扭矩 $\geq$   | 98  | 98  | 98  | 98  |
| 清净性 $\geq$    | 80  | 85  | 95  | 125 |
| 排烟 $\geq$     | 40  | 45  | 85  | 85  |
| 排气系统堵塞 $\geq$ | 30  | 45  | 90  | 90  |

中国自 80 年代起, 二冲程汽油机油有了很大的发展, 已经革新了误用 SB 汽油机油或 CA 柴油机油的陋习, 排黑烟和结焦现象有所改善。GB 7631.3 润滑油和有关产品 (I 类) 的分类: E 组 (内燃机) 中, 规定了二冲程汽油机油的分类, 将二冲程汽油机油参照原 API/CEC 的分类, 按特性和使用场合分为 ERA、ERB、ERC 和 ERD 四种。此种分类法和 API/CEC 分类的关系见表 9。

表 9 中国的二冲程汽油机油分类<sup>[24]</sup>

| GB 7631.3 二冲程汽油机油分类 | 相应的 API/CEC 二冲程汽油机的分类 |
|---------------------|-----------------------|
| ERA                 | TSC-1                 |
| ERB                 | TSC-2                 |
| ERC                 | TSC-3                 |
| ERD                 | TSC-4                 |

#### 2.2.4. 船用柴油机油<sup>[25]</sup>

船用柴油机油是内燃机油中的一大类。它包括 3 个主要品种: 中速筒状柴油机油、低速十字头船用汽缸油和船用曲轴箱油。由于船的主机功率大、增压度高而且燃用劣质燃料油等原因, 对于所用油品提出一些特殊要求, 例如足够的有效碱值、抗水性、扩散性、清净-分散性、氧化-热安定性等。另外, 从规格标准方面尚未最终形成一个统一的标准<sup>[26]</sup>。

(1) 中速筒状船用柴油机油 筒状活塞式发动机的汽缸和曲轴箱均用同一种油。另外, 在海上航行时, 经常使用中间馏分柴油燃料或硫含量较高的燃料油。因此, 这类油的中和酸的能力应较高, 油的总碱值必须高于 25



mg KOH/g。由于船用柴油机油的一次加入量大,在长期使用中,能保持良好的清净分散性,不变稠,防止沉积物的生成并具有良好的过滤性。总之,优良的热安定性和氧化安定性是油品的主要要求。

(2) 低速十字头船用汽缸油 大型的船用十字头柴油机,汽缸与所驱动部件是分别进行润滑的。十字头发动机缸径大,转速低,单机功率大,平均有效压力高。为了与汽轮机驱动船舶相比,有时通过增压进气使其输出功率进一步提高。例如有的已将平均有效压力从 10.7~10.85 提高到 12.53~12.25kgf/cm<sup>2</sup> (1kgf/cm<sup>2</sup> 98.0665kPa),单缸功率已增加到 2574kJ/s(3500 马力)。另外,由于均燃用含硫较高的劣质燃料(含硫达 3.5%),必须采用高分散性和高中和性的油品。为此,油的总碱值已增加到 70 以上;同时,还要求油品在使用中能快速和均匀地分布在汽缸四壁以便起到润滑和防腐作用。

(3) 船用曲轴箱油 船用曲轴箱油又称系统用油。其使用性能相当于 CC 级柴油机油,但是,它的抗磨性必须满足齿轮机试验(FZG 机)的第十二级。本油品对于基础油和添加剂的选用,应使产品具有良好的抗泡性、极好的水分分离性、良好的清净分散性。

### 2.2.5. 齿轮油 [27,28]

齿轮油包括汽车齿轮油和工业齿轮油两大类。齿轮油应满足各种齿轮的润滑特性和要求,达到降低磨损延长齿轮使用寿命的目的。

齿轮润滑有一定特性。它属于断续的润滑过程,即在每一次啮合时齿面间均形成一层新的承载油膜。原则上,在齿轮表面,流体动力润滑、弹性动力润滑和边界润滑这 3 种润滑方式均存在。实际情况,齿轮大部分工作是处在混合摩擦的状态;而且,根据齿面几何形态和啮合状况,兼有滚动摩擦和滑动摩擦。因此,润滑油的载荷能力几乎接近于材料的强度。

齿轮的负荷是很高的。在汽车传动装置中,节线啮合的压力达 2.5~3.0GPa,有的高达 4.0GPa。且由于滑动速度较大,齿轮箱中的油温可达 120~130℃。在工业齿轮中,轧钢机的传动齿轮尺寸大,圆周线速度高(30m/s),节线啮合压力达 0.8~1.2GPa。又如蒸汽涡轮减速齿轮,圆周速度可达 100m/s。

采用合适的润滑剂,可以克服齿轮传动装置在扭矩、速度,还有震动和冲击等情况下,齿轮会出现各种形式的损坏,提高齿轮传动的功率。

磨损、擦伤、点蚀和断裂是齿面受到各种损坏的表现。

磨损往往出现在油膜破裂,或因粘度-速度太低而负荷有时相对较高,难于呈油膜时。擦伤则属于较严重的粘附磨损。它的产生原因,是由于滑移速度较快而过热导致油的粘度下降和油膜破裂,此时,发生齿面的直接摩擦所

致。点蚀和断裂属于齿轮的疲劳磨损。增大油的粘度和合理应用抗磨添加剂,可以提高油膜承载能力。

此外,齿轮有时会出现磨料磨损和腐蚀磨损,加强过滤保持润滑油和润滑系统洁净,可以抑止磨料磨损出现。改善齿轮油的氧化安定性和热安定性,可以缓和来自油品氧化变质而发生的腐蚀磨损。

综上所述,除了齿轮材质、齿轮精加工和后处理等机械因素外,选用一定质量的润滑油是一个重要因素<sup>[29]</sup>。选用齿轮油的主要质量参数为:①合适的粘度和良好的粘温特性;②足够的极压抗磨性;③良好的氧化安定性和热安定性;④良好的抗腐蚀性和防锈性;⑤良好的抗泡性和抗乳化性;及⑥良好的密封材料配伍性。

(1) 车辆齿轮油 车辆齿轮传动装置中的驱动桥和手动变速器齿轮润滑油的粘度分类为 SAEJ306,公布于 1982 年,已为世界各国所接受,见表 10<sup>[30]</sup>。

表 10 驱动桥和手动变速器齿轮润滑油粘度分类

| 粘度牌号 | 粘度为 150mPa·s 时<br>最高温度,℃ | 运动粘度(100℃)         |         |
|------|--------------------------|--------------------|---------|
|      |                          | mm <sup>2</sup> /s |         |
|      |                          | 最小                 | 最大      |
| 70W  | -55                      | 4.1                |         |
| 75W  | -40                      | 4.1                |         |
| 80W  | -26                      | 7.0                |         |
| 85W  | -12                      | 11.0               |         |
| 90   |                          | 13.5               | 小于 24.0 |
| 140  |                          | 24.0               | 小于 41.0 |
| 250  |                          | 41.0               |         |

汽车齿轮油除了较常用 SAE90 单级齿轮油外,如今 75W/90、80W/90、85W/90、85W/140 等多级齿轮油受到普遍重视。采用多级齿轮油可以兼顾易于正常换挡和低温时易于启动两个基本要求,同时,还能满足高温时仍能保持相对高的粘度。

汽车齿轮油按照齿轮类型和使用条件,API 提出了下述分类标准,已在世界各国得到采用,见表 11<sup>[31]</sup>。

表 11 1982 年 API 汽车变速箱和驱动桥润滑剂使用分类

| 分类   | 使用说明                                                                                  |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| GL-1 | 低齿面压力、低滑动速度下运行的汽车螺旋伞齿轮的驱动桥以及各种手动传动箱规定用 GL-1 齿轮油,直馏矿物油能满足这类情况的要求。可以加入抗氧化剂、防锈剂和消泡剂改善其性能 |
| GL-2 | 适用于汽车蜗轮后桥齿轮,由于其负荷温度和滑动变速的状况,使得 GL-1 齿轮油不能满足要求的蜗轮齿轮规定用 GL-2 的齿轮油,这种油通常都加有脂肪添加剂         |

续表

| 分类   | 使用说明                                                                                                                                     |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| GL-3 | 适用于速度和负荷比较苛刻的汽车手动传动箱和螺旋伞齿轮的驱动桥规定用 GL-3 类的油, 这种油耐负荷能力比 GL-1 和 GL-2 要高, 但比 GL-4 要低                                                         |
| GL-4 | 在低速高扭矩、高速低扭矩工况下的各种齿轮, 特别是客车和其他车辆用的准双曲面齿轮, 规定用 GL-4 的油。要求油品抗擦伤性能等于或优于 CRC 参考油 RGO-105, 并要通过试验程序, 其性能水平达到 1972 年 4 月起用的 ASTM STP-512 的要求   |
| GL-5 | 在高速冲击负荷、高速低扭矩、低速高扭矩下操作的各种齿轮, 特别是客车和其他车辆的准双曲面齿轮规定用 GL-5 油。要求其抗擦伤性能等于或优于 CRC 参考油 RGO-110, 并要通过试验程序, 其性能达到 1972 年 4 月起用的 ASTM STP 512 规定的要求 |
| GL-6 | 这个分类已经被废除, 评价润滑油性能试验程序所用的设备已经不存在了                                                                                                        |

表 11 中的 GL-5 车辆齿轮油为当今齿轮油中可以满足在较苛刻条件下的双曲线齿轮所用。美国 CRC 根据油品的总体使用性能与极压特性, 提出了在实验室内评定这种油品的试验方法: CRC-L-37 低速大扭矩试验方法, CRC-L-42 高速冲击负荷试验方法。另外, 还有 L-33 和 L-60 的低温锈蚀和热安定性两个试验方法。

由于汽车运输发展快, 且马力大、高速高负荷等苛刻使用条件, 发现 GL-5 齿轮油在热氧化安定性以及添加剂变质、生成沉淀物、轴承磨损和齿轮损坏, 尚不能满足使用要求。80 年代末, 通过试验提出 PG-1 和 PG-2 两种

新的齿轮油。PG-1 在性能上优于 GL-4, 可满足汽车手动变速箱的使用条件; PG-2 具有优于 GL-5 的热氧化安定性和抗擦伤性, 代替 GL-5 用于后桥传动齿轮装置。

(2) 工业齿轮油<sup>[32]</sup> 工业齿轮油指用于正齿轮、斜齿轮、人字齿轮、直伞齿轮、螺旋伞齿轮和蜗轮蜗杆齿轮的齿轮。早期曾使用过不含极压抗磨剂的抗氧防锈齿轮油 (R/O) 外, 大部分是用含极压抗磨剂的极压工业齿轮油。它的极压抗磨性不如车辆齿轮油 GL-5 和 GL-4 高, 但对于分水性、抗腐性和防锈性有较高的要求。

工业齿轮油的粘度分级国际上均通用 ISO 工业润滑油的粘度分级表<sup>[33]</sup>, 见表 12。

表 12 中右侧列出了较有影响的美国齿轮制造者协会 (AGMA) 的粘度划分方法。表中未列出根据使用环境温度的进一步区分, 但是提出以  $-16 \sim +70^{\circ}\text{C}$  的温度范围属于正常或一般性使用温度。

关于工业齿轮油的质量等级区分, 在表中已可以看出列成两大类, 一为抗氧防锈型, 另一为极压抗磨型 (EP)。ISO 标准对此作了进一步划分为轻负荷和重负荷两种。轻负荷齿轮油指用于齿面接触应力低于 500MPa 以及最大滑动速度一般低于节线速度的 1/3。重负荷齿轮油指用于齿面接触应力大于 500MPa 并超过节线速度 1/3。

在表中还列有符号为 “Comp” 的油, 表明在基础油中加入 3~10% 脂肪油, 具有高油性可用于轻负荷的蜗轮蜗杆齿轮油。

美国钢铁公司的 USS222 和 224, AGMA 的 250.03 和 250.04 均为有代表性的极压型工业齿轮油, 它们的质量指标反映了工业齿轮油的技术水平。表 13 列出反映了这类工业齿轮油的典型性能指标<sup>[34]</sup>。

表 12 工业齿轮油粘度

| ISO/ASTM 粘度分级系统       |                                 | 过去的 ASTM/<br>ASLE 分级号 <sup>①</sup> | AGMA 润滑油号 <sup>②</sup> | 现行的 AGMA 粘度 <sup>③</sup><br>37.8℃ (100°F) 粘度 |           |
|-----------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------|-----------|
| ISO 粘度分级号<br>(ISO VG) | 运动粘度<br>(40℃), cSt <sup>④</sup> |                                    |                        | cSt <sup>④</sup>                             | (赛氏) s    |
| 46                    | 41.4~50.6                       | 215                                | 1 R&O                  | 41.4~50.6                                    | 193~235   |
| 68                    | 61.2~74.8                       | 315                                | 2 R&O, 2EP             | 61.2~74.8                                    | 284~347   |
| 100                   | 90~110                          | 465                                | 3 R&O, 3EP             | 90~110                                       | 417~510   |
| 150                   | 135~165                         | 700                                | 4 R&O, 4EP             | 135~165                                      | 626~765   |
| 220                   | 198~242                         | 1000                               | 5 R&O, 5EP             | 198~242                                      | 918~1122  |
| 320                   | 288~352                         | 1500                               | 6 R&O, 6EP             | 288~352                                      | 1335~1632 |
| 460                   | 414~506                         | 2150                               | 7 Comp., 7EP           | 414~506                                      | 1919~2346 |
| 680                   | 612~748                         | 3150                               | 8 Comp., 8EP           | 612~748                                      | 2837~3467 |
| 1000                  | 900~1100                        | 4650                               | 8A Comp.               | 900~1100                                     | 4171~5008 |
| 1500                  | 1350~1650                       | 7000                               |                        |                                              |           |

① 本系统已废除。

② AGMA 已决定修正 AGMA 润滑油号, 与 ISO VG 相对应。

③ 注意 AGMA 37.8℃ 粘度与 ISO VG 的 40℃ 粘度要求相同。

④ 1cSt = 1mm<sup>2</sup>/s。

表 13 工业齿轮油的典型性能指标

| 试验项目                  | 指标                |
|-----------------------|-------------------|
| 极压性能                  |                   |
| 梯姆肯试验机通过负荷, N(lbf)    | > 200~267 (45~60) |
| FZG 齿轮试验机, 级          | > 9~11            |
| 热氧化安定性 (121℃ × 312h)  |                   |
| 粘度增加, %               | 6~10              |
| 油泥生成                  | 轻微                |
| 铜片腐蚀 (121℃ × 3h), 级   | < 2               |
| 防锈性 (D665, A 法, 24h)  | 通过                |
| 抗乳化性 (D2711, 含水量), ml | > 75~80           |

此外, 为了用于特殊运转条件下的密闭齿轮和蜗轮蜗杆齿轮, 以及为了适用于  $-70 \sim +260^\circ\text{C}$  的宽温度下的齿轮润滑, 合成烃、酯类和聚乙二醇类等合成润滑油作基础油的齿轮油日益受到重视。各种石墨、二硫化钼、氟碳聚合物等固体润滑剂通过强化分散工艺作为添加剂而在齿轮油中采用。

为了适应齿轮润滑对于齿轮油所提出的性能要求, 齿轮油中所用的极压抗磨剂相应地在不断改进: 从铅皂硫化脂肪油, 经改进为硫化脂肪基础上的硫-磷型 (第一代硫-磷型), 直到如今广泛使用的硫化烯烃基础上的硫-磷型 (第二代硫-磷型)。不但提高了极压抗磨性, 热氧化安定性也得到改善。硼酸盐极压抗磨剂的采用, 使其性能更有所改进。

由于添加剂工艺的研究开发, 已经完成了车辆齿轮油和工业齿轮油使用同一种复合的极压抗磨剂, 即调节添加剂的加入量, 分别满足了车辆齿轮油和工业齿轮油的性能要求。

齿轮油中各种摩擦改进剂的引入, 有效地降低摩擦系数, 降低温升也减少了磨损, 最终达到了节能的目的。有的还可以修补齿面磨损延长齿轮使用寿命, 同时, 可以降低齿轮油的粘度级别, 即改为使用较低粘度的齿轮油, 改善了它的冷却性能和节省能耗。

## 2.2.6. 液压油<sup>[35]</sup>

液体传动是用液体作为工作介质传递能量和进行控制的传动装置。借助于处在密闭容积内的液体压力能的传动称为液压传动, 所用的液压介质为液压油 (液); 借助于液体动能的传动称为液力传动, 所用的传动介质为自动变速器油、液力变矩器油或液力偶合器油等。

液压传动具有元件体积小、重量轻、结构紧凑, 易进行无级变速和获得大功率, 转动惯量小、反应灵敏, 安装方便、易于布局, 操纵灵活省力, 易于实现操作自动化和过载保护, 能实现无间隙传动, 动作平稳均匀等优点。因此, 液压传动和液力传动的应用虽比机械传动要晚得多, 但它的应用却日见广泛, 已成为机械设备的重要组成

部分。

液压油在液压系统中主要起传递能量和润滑摩擦副表面和防止液压零件腐蚀等作用, 因此, 对液压油的性质有较严格的要求。

油的粘度和优良的粘温特性是液压油的重要使用性能之一。液压泵的机械效率和容积效率直接与油的粘度有关。在环境温度和使用温度下, 液压油的粘度均应保证液压泵的吸入量。液压动作要灵敏准确, 同时, 还不应该产生由于高温或温升时油的粘度过小而引起的液压油内泄和液压系统失调等现象。因此, 液压油的粘度指数一般应在 95 以上。

80 年代以来, 液压设备的压力已从  $15 \sim 20\text{MPa}$  增加到  $30 \sim 40\text{MPa}$ 。液压系统压力的增加导致运动部件间隙的减小, 例如伺服阀内紧密配合的滑阀仅为  $2 \sim 5\mu\text{m}$ 。因此, 对液压油的抗磨性要求更高了。

液压油的起泡性和空气释放性虽是二项物理性指标, 但是却与液压油的组成有关, 也和液压油是否能稳定而准确的传递能量有关。起泡性和空气释放性均差的油直接破坏液压油的“刚度”, 即液压系统动作的“刚性”, 还会产生噪音、振动和气蚀, 损伤液压系统。

对于橡胶等密封件的密封适应性, 涉及液压油泄漏和传递动力。液压油对密封材料的影响主要表现在密封材料溶胀、软化或硬化, 其结果使密封材料丧失密封性能, 引起泄漏, 产生磨损。密封适应性是液压油的一个特殊和重要的性能指标。

此外, 液压油还要求氧化和热安定性、剪切安定性、防锈性、抗乳化性和水解安定性, 以及清洁度和可过滤性等。

(1) 粘度 液压油的粘度划分, 全部采用 ISO 的工业润滑油粘度划分标准。常用的液压油在 N15, N22, N32, N46, N68 和 N100 几种 (均为  $40^\circ\text{C}$  运动粘度)。

(2) 性能级别和主要品种 表 14 所列为 GB 7631.2—87 (等效采用 ISO 标准) 的液压油分类标准<sup>[36]</sup>。计有矿物型和合成烃型液压油 7 个品种, 难燃液压油 (液) 8 个品种, 以及液体动力系统用的自动传动液和联轴节 (或转换器) 液 2 个品种。它的化学组成, 已包括了矿物润滑油、含水液 (水包油和油包水两种乳化液、水-乙二醇等), 以及合成烃、磷酸酯、卤代烃、有机酯、有机硅等各种合成润滑油。

表 14 中的 HH 液压油在中国未生产。HH 液压油和 HL 液压油属于两种用量较多的液压油。HV 和 HS 则是两种低温液压油, 除了抗磨性等指标要求相同外, 倾点分别要求  $-36^\circ\text{C}$  和  $-45^\circ\text{C}$ 。应予指出, 在不加入抗磨剂的 HL 油, 若和 HM 油相比, 它们的 V-104 液压泵的抗磨性有较大区别 (见表 15<sup>[36]</sup>)。

在 IIM、HV 和 HS 三种抗磨性液压油中, 长期来均使用二烷基二硫代磷酸锌作为抗磨剂, 取其不但能提供

表 14 润滑剂和有关产品 (L 类) 的分类——第 2 部分:  
H 组 (液压系统)

| 组别<br>符号 | 总<br>应用          | 特殊<br>应用                   | 更具体应用           | 组成和特性                                                                                                    | 产品符号<br>L                                                      | 典 型 应 用                                             | 备 注                                                   |
|----------|------------------|----------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| H        | 液<br>压<br>系<br>统 | 液<br>体<br>静<br>压<br>系<br>统 |                 | 无抗氧剂的精制矿油<br>精制矿油,并改善其防锈和抗<br>氧性<br>HL 油,并改善其抗磨性<br>HL 油,并改善其粘温性<br>HM 油,并改善其粘温性<br>无特定难燃性的合成液           | HH<br>HL<br>HM<br>HR<br>HV<br>HS                               | 高负荷部件的一般液压系统<br><br>机械和船用设备                         | 特殊性能                                                  |
|          |                  |                            | 液压导轨系统          | HM 油,并具有粘滑性                                                                                              | HG                                                             | 液压和滑动轴承导轨润滑系统<br>合用的机床在低粘速下使振<br>动或间断滑动(粘滑)减为最<br>小 |                                                       |
|          |                  |                            | 需要难燃液的<br>场合    | 水包油乳化液<br>水的化学溶液<br>油包水乳化液<br>含聚合物水溶液<br>磷酸酯无水合成液<br>氯化烃无水合成液<br>HFDR 和 HFDS 液混合的无<br>水合成液<br>其他成分的无水合成液 | HFAE<br>HFAS<br>HFB<br>HFC<br>HFDR<br>HFDS<br>HFDT<br><br>HFDU |                                                     | 含水大于 80%<br>含水小于 80%<br>选择本产品时应小<br>心,因可能对环<br>境和健康有害 |
|          |                  | 流<br>体<br>动<br>力<br>系<br>统 | 自动传动联轴<br>节和转换器 |                                                                                                          | HA<br>HN                                                       |                                                     | 组成和特性的划分<br>原则待定                                      |

表 15 抗磨和防锈、抗氧液压油泵试验

| 项 目  | 磨损量, mg |       | 试验方法及<br>试验条件                                |
|------|---------|-------|----------------------------------------------|
|      | 防锈抗氧液压油 | 抗磨液压油 |                                              |
| 环失重  | 568.5   | 20.5  | ASTM D2882<br>IP 291<br>压力: 14MPa<br>温度: 65℃ |
| 叶片失重 | 62.4    | 1.4   |                                              |
| 总失重  | 630.9   | 21.9  |                                              |

表 16 有灰型及无灰型抗磨液压油的性能比较

| 项 目                 | 有灰(锌型)油 | 无灰型油 |
|---------------------|---------|------|
| 灰分                  | 高       | 无    |
| 金属                  | 锌(钙或钼)  | 无    |
| 总酸值(原始)<br>mg KOH/g | 1.5     | 0.2  |
| 水解稳定性               | 一般到好    | 很好   |
| 铜和黄铜腐蚀              | 可能性大    | 可能性小 |
| 抗氧化性                | 好       | 很好   |
| 水分离性                | 好到差     | 好    |
| 沉积物倾向               | 低到高     | 低    |
| 泵性能                 | 好       | 极好   |
| 磨损                  | 中等      | 极轻   |
| 空穴                  | 中等到严重   | 无    |
| 污染管理                | 可能性高    | 可能性低 |
| 多效能力                | 一般到好    | 极好   |

所需的抗磨性,而且抗氧、抗腐蚀、防锈、抗乳化等性能也能满足要求。由于液压装置朝小型化和高压、高温方向发展,使油温上升,对于油的抗氧化性和抗腐蚀性的要求也提高了。抗磨剂改为采用硫磷化合物或硫磷氮化合物。这些抗磨剂性不含锌,又称无灰型抗磨液压油。从表 16 看出含锌的有灰抗磨液压油若和不含锌的无灰抗磨液压油相比<sup>[37]</sup>,其总体性能有一定差距。在表 17 中,列出 HL、HM、HV 和 HS 四种液压油的主要性能指标<sup>[38]</sup>。

HG 液压油为具有抗粘-滑性的抗磨液压油。除了加有抗磨剂外,还添加抗粘-滑性添加剂,适用于液压和导

表 17 4 种常用液压油的主要性能指标  
(40℃运动粘度为 32mm<sup>2</sup>/s)

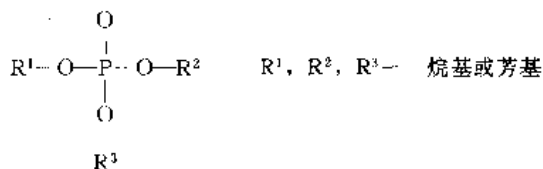
| 项 目                                 | HL | HM   | HV   | HS   |
|-------------------------------------|----|------|------|------|
| 粘度指数                                | 95 | 95   | 130  | 130  |
| 橡胶密封适应性指数                           | <  | 10   | 12   | 13   |
| 空气释放值(50℃),min                      | <  | 7    | 6    | 7    |
| 氧化安定性(酸值 2.0),h                     | >  | 1000 | 1000 | 1000 |
| 叶片泵试验(250h 总失重),mg                  | <  | 150  | 150  | 150  |
| FZG 齿轮机试验(失效级),级                    | >  | 10   | 10   | 10   |
| 抗乳化性(54℃,40-37-3) <sup>①</sup> ,min | <  | 30   | 30   | 30   |
| 倾点,℃                                | <  | -6   | -15  | -36  |

① 40-37-3 代表分出油水乳化层析出的量,ml。

轨为一个油路系统的精密机床。它的抗粘滑性,用静、动摩擦系数差值小于 0.08 为标准。

在各种难燃液压油中,水包油乳化液和油包水乳化液,水-乙二醇液压液(HFL)和磷酸酯合成液(HFDR)曾得到大量使用。前两种乳化液中,均要加入专用乳化剂,才能形成乳化液。油包水乳化液的抗磨性接近矿油型液压油,因为它的外相是含 60% 的矿物油,内相是含 40% 的水,借助乳化剂才形成稳定的油包水型乳化液。水包油型乳化液通常含水 80% 以上,它的外相是水,粘度接近水的粘度,因此润滑性较差。水-乙二醇难燃液压油由 30~55% 的水, 25~45% 乙二醇、丙二醇或其聚合物,还有水溶性稠化剂以及抗磨剂、防锈剂等组成,呈透明的真溶液。由于含水,使用温度不能高于 60~70℃,因为水分的蒸发会改变其耐燃性。另外,润滑性差是含水耐燃液的弱点。

磷酸酯耐燃液压油,从 40 年代起已在海军舰艇上广泛使用。适宜做耐燃液压油的为烷基或芳基正磷酸酯:



三烷基磷酸酯粘度随烷基分子量增大而增加,粘度指数高,低温性能也好,可与热稳定性较好的烷基芳基磷酸酯混合,用做磷酸酯航空耐燃液压油。三芳基磷酸酯的粘度较大但粘温性差,但热稳定性和水解安定性较好,可用作工业耐燃液压油。磷酸酯具有优异的润滑性,早在 30 年代已用作润滑油的极压抗磨剂。由于磷酸酯是有机醇或酚与无机磷酸的反应产物,故在一定条件下会水解。其中三芳基磷酸酯和三烷基磷酸酯的水解安定性稍好于烷基芳基磷酸酯。另外,磷酸酯受热降解会形成取代磷酸,会引起金属腐蚀。因此,应在磷酸酯耐燃液中加入酸性吸收剂和铜腐蚀抑制剂。另外,严格控制使用温度很重要,三芳基磷酸酯的使用温度不能超过 150℃,烷基芳基磷酸酯则不能超过 110℃。磷酸酯耐燃液在使用中的一个突出问题,就是对一些有机物质的极强溶解能力,给液压系统中配套的非金属材料带来极大的困难。例如,应慎重选用密封材料和油漆涂料,一些可配套用于矿油液压油的非金属材料却不能用于磷酸酯型耐燃液压油。最后,应注意磷酸酯的毒性和对人体的刺激性。它的毒性与分子结构有关。邻位的三甲苯酯毒性最大,已被淘汰使用。磷酸酯的耐燃机理不同于前述的含水液压油。前者借助水受热蒸发使可燃气体与空气隔绝,同时,汽化吸收热降低了热源温度以阻止燃烧。磷酸酯的耐燃机理则是受热后生成酸,进一步加热聚合生成了聚合酸。这是一种强酸,可使其他分子质子化,而且还是一种强脱水剂,能促使含 OH 基的聚酯、赛璐珞等生成碳化物;另外,还会生成不

挥发性的磷氧化物作为炭渣的熔剂而遮蔽火焰。

(3) 液力传动液 液力传动液用于液力变矩器和液力偶合器。液力传动是借助于液体的运动能量来实现传递动力的。它的主要机能实际上就是一组离心泵-涡轮机系统。即通过离心泵带动液体(工作介质)旋转,从泵流出来的高速液体推动了涡轮机转动,将液体动能转换为机械能,从而实现能量的传递。液力传动液(油)随着汽车安装了自动变速器而得到快速发展的,自动变速器提高了汽车的动力性能,起步无冲击且能自动适应行驶阻力的变化,变速时振动小,还可使发动机经常处于最佳工况,充分利用发动机功率,有利于消除排气污染。

液力传动液(油)对于粘度、粘-温特性、氧化安定性、起泡性能、密封材料适应性、抗磨性等均有与液压油相同或更苛刻的要求,并建有本油品相配套的专门测试方法,但是摩擦特性却是一个区别于液压油的主要特性。

液力传动液(油)的摩擦特性即要求油有匹配的静摩擦系数和动摩擦系数。从图 8 看出,用得较多的 DEXRON 型自动传动液中加入摩擦改进剂,具有低的静摩擦系数。从图 9 可以看出,动摩擦系数对起动扭矩的大小有影响。动摩擦系数过小,则离合器在搭合阶段的滑动机会就多,延长了换档时间。静摩擦系数的大小和最大扭矩的大小有密切关系。如果静摩擦系数过大,换档的最后阶段就会引起扭矩的激烈增大,这是产生“嘎嘎”声的原因,换档感觉也显著恶化。所以,从这两张图来看<sup>[39]</sup>液力传动液(油)希望有较小的静摩擦系数和较大的动摩

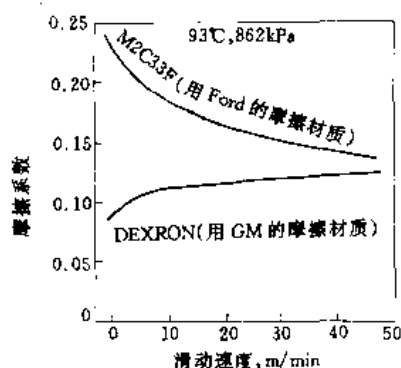


图 8 DEXRON 和 M2C33F 的摩擦特性曲线

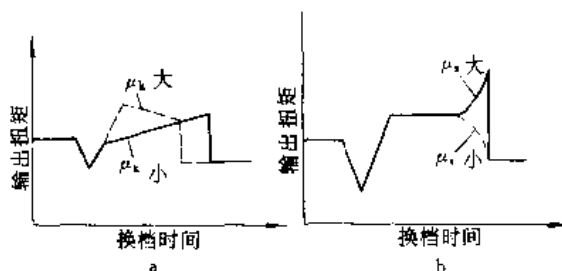


图 9 输出扭矩与  $\mu_k$ 、 $\mu_d$  的关系

a. 输出扭矩与  $\mu_k$  关系; b. 输出扭矩与  $\mu_d$  关系

擦系数。从目前用油情况来看,具有这种摩擦特性的 DEXRON 油品占有较大的比例。

测定液力传动液(油)的摩擦系数,在美国广泛使用 SAE No. 2 试验机,在欧洲则用 DKA 试验机。另外,还要进行汽车循环试验、实际汽车换挡感觉试验加以全面评定。低速摩擦试验机(LVFA)在筛选添加剂成分时使用。

## 2.2.7. 导轨油、主轴油和全损耗系统用油

(1) 导轨油 导轨是机床上用来支承和引导部件沿着一定的轨迹准确运动或起夹紧定位作用的轨道。机床导轨走向的准确度和移动精度,直接影响到机床的加工精度。机床导轨有滑动导轨、滚动导轨与静压导轨 3 种。后二者的导轨成本很高,多数机床以采用滑动导轨为主。滑动导轨当滑动速度较低且往复变向时,经常要从速度零过渡到正常速度,这样泊楔作用很弱,导轨容易处于边界润滑状态。此时油膜很薄,部分油膜易破裂,使摩擦副金属表面部分接触,系统总摩擦系数增大,从而产生“粘-滑”现象,又称“爬行”。“爬行”属于非线性振动,对加工精度、导轨寿命有很大影响。润滑油的摩擦特性与机床导轨的爬行有直接影响;此外,机床本身的刚性、驱动系统的振动、材质、负荷也有一定关系。

如图 10 所示<sup>[42]</sup>,低速下的摩擦系数,或静摩擦系数过大,是出现爬行的原因。导轨的滑动速度有一个最低限值,有人把开始出现爬行的滑动速度叫作“临界爬行速度”。当工作台发生爬行时,滑动副交替地出现“停顿→滑动→停顿”的现象。即导轨每次启动时,均发生由较高的静摩擦向较低的动摩擦转化,一直到下一次的导轨停止滑动之前,动摩擦始终处于不断下降过程中。静、动摩擦的差值和动摩擦下降便是导轨爬行的特征。

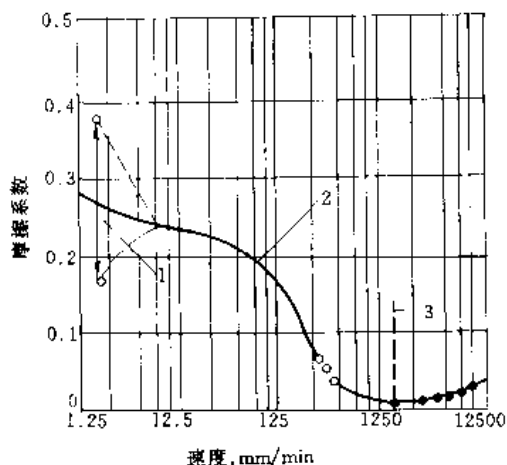


图 10 摩擦系数-速度曲线

- 1 爬行区域,虚线表示摩擦系数变化最大范围;  
2 油粘度,雷氏 1 号 1500s (21.1°C); 3—充分的流体润滑区域

图 10 中也显示,当静摩擦系数小于 0.12 时,不产生爬行现象;大于 0.2 时,易发生爬行现象。

广州机床研究所自制的爬行特性试验机,在负荷压强为 0.16MPa、滑动速度 5m/min 的低速条件下,对各种商品导轨油和多种油性添加剂的配方进行试验,并以动、静摩擦系数差值作为评价指标,试验结果认为动、静摩擦系数差值约在 0.07~0.09 之间。脂肪酸类油性添加剂防爬性能最好,摩擦系数的差值为 0。负荷的变化也影响这个差值。同一种导轨油,当压力为 0.06MPa 时,差值为 0.043;当压力升为 0.16MPa 时,差值增为 0.090。

市售导轨油,一般均含有极性表面活性化合物,通常为脂肪酸衍生物,能生成牢固的定向边界润滑膜,抑止发生爬行现象。此外,还加入抗氧化剂和抗磨剂。

(2) 主轴油 主轴油主要用于精密机床主轴滑动轴承的润滑。轴承的润滑目的,是通过润滑油使之形成油膜,减少摩擦和磨损,防止烧坏轴承。主轴油除了应有足够的粘度外,还应具有油性和抗磨性,并兼具减摩和冷却作用。另外,还要一定的防腐蚀防锈能力和抗氧化性。

机床主轴温升过高引起热变形以至破坏了机床工作精度甚或发生轮轴停转。机床滑动轴承由于润滑方式或润滑剂选用不当而发生这种情况的例子不少。因为,对于动压润滑,特别是机床主轴与轴承的配合间隙比较紧密,加上主轴速度比较高的情况下,容易出现温升高、变形大(热变形)的现象。如间隙为 2~3μm 时,就要求用低粘度的 2 号主轴油,使油起到加速循环和冷却作用,以免发生温升过高,变形大,保证应有的加工精度。

精密机床的主轴转速一般在 1000~3000r/min,压力不高(小于 2MPa),对于润滑油的选择影响不大。但精密机床主轴与轴承的间隙较小,选用合适的润滑油粘度是关键。例如主轴与轴承之间隙在 0.002~0.006mm,宜用 N2 低粘度主轴油;间隙在 0.030~0.060mm,可用 N15 或 N22 中粘度主轴油。

按 ISO 标准分类,轴承用润滑油分为 FC 和 FD 两类。前者属于抗氧防锈型轴承油;后者为抗氧防锈抗磨型轴承油。

(3) 全损耗系统用油 全损耗系统用油属于一般性质的通用润滑油,仅用来润滑工作温度不超过 60°C 的各种轻载机械,诸如纺织机械、各种普通机床、水压机等。中国过去较长时期称作机械油。经过精制的纯矿物油(基础油),即可以使机械设备得到应有的润滑效果,具有一定的老化安定性,但其使用期限则视机械具体操作情况而异。油的粘度是减少磨损充分润滑的主要质量指标。油的倾点是低温性能的唯一指标。全损耗系统油可以加入降凝剂,以满足其低温要求。近时期来,对于个别全损耗系统用油,也有加入少量抗氧化剂和抗泡剂,以满足循环系统用油要求。这样,油品的实际质量水平,已达到前几节所述的 HH 液压油水平了。

ISO 公布了 L-AN 全损耗系统用油系列。图 11 为参照 ISO 标准的 GB 443—89 全损耗系统用油的粘度划

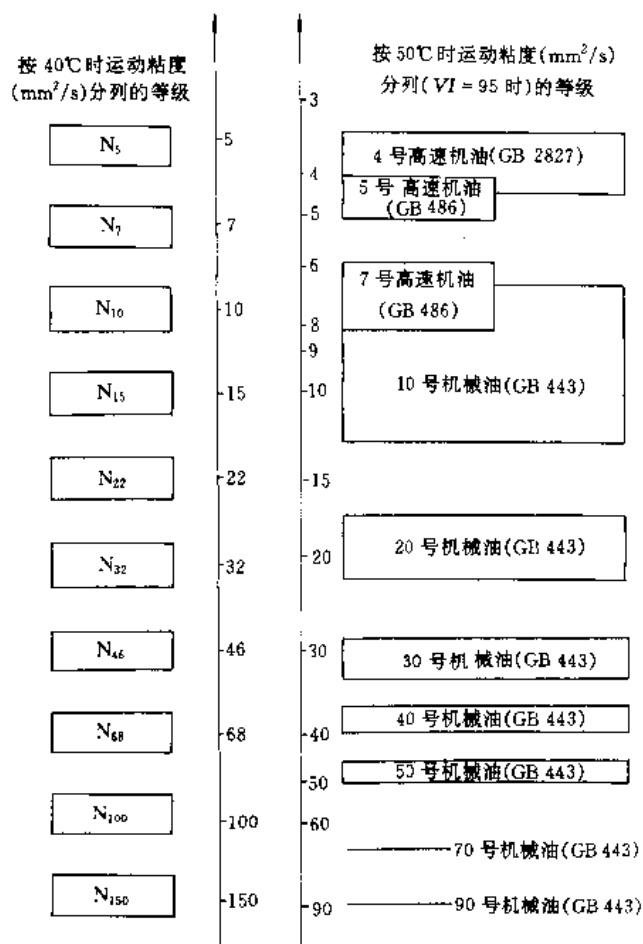


图 11 全损耗系统油新旧名称粘度换算图

分<sup>[41]</sup>。图中也展示了它和原机械油的关系。

## 2.2.8. 压缩机油、冷冻机油和真空泵油<sup>[42]</sup>

(1) 压缩机油 容积型的活塞式压缩机是人类最早使用的压缩机。20 世纪 50 年代, 喷油内冷技术的应用, 使回转式 (滑片或螺杆) 的容积型压缩机得到迅速发展。目前, 回转式压缩机与活塞式压缩机的产量基本相等。

随着石油化工和冶金工业的发展, 活塞式压缩机向小容量高压发展, 排气压力已达 400MPa; 此外, 速度型的离心式、轴流式等压缩机向低压大容量方向发展, 最大容量已大于 3000m³/min。

压缩机的润滑问题中, 增压舱的润滑比较困难, 因为它涉及到安全问题, 特别在有氧化性气体和侵蚀性气体存在时较突出。

压缩机油的质量取决于压缩机设计、被压缩的气体、最终压缩温度。

往复式压缩机的压缩比较高, 对油品质量的要求最苛刻。涡轮式压缩机的压缩比较适中, 对油品的质量要求较低。但是, 在增压舱内使用的润滑油, 不但能减少摩擦和磨损, 还应改善增压舱的密封状态和冷却效果。另外, 在有些往复式压缩机中, 润滑油还用来冷却低压舱中的

活塞。

对于压缩空气的压缩机, 矿物油型精制得当的润滑油可以满足其润滑要求, 可以做到避免发生火灾和爆炸的危险。压缩舱出口空气的压缩温度越高, 对润滑油的氧化安定性与抗沉积物 (结焦) 生成的要求也越高。因为油品的氧化安定性与结焦倾向对压缩空气系统, 特别是在空气分布联管中引起爆炸与火灾的危险程度起主要作用。压缩机系统中存在着的分散状氧化铁能加速油品老化过程, 降低油在压力下的燃点, 并使压缩系统的工作温度达到了油品的自燃点时更为危险。因此, 压缩机油的积炭倾向和氧化安定性已经作为油品的重要质量指标。表 18 中的 DAA 压缩机油为轻负荷压缩机油<sup>[43]</sup>, 可用于排气压力 1000kPa、排气温度 160℃ 的场合; DAB 为中负荷压缩机油, 用于排气压力 1000kPa、排气温度高于 160℃ 的场合。显然, DAB 油的老化特性和积炭倾向较 DAA 油严格。

表 18 DAA 和 DAB 空气压缩机油主要性质对比

| 测试项目                                       | DAA<br>(N100) | DAB<br>(N100) |
|--------------------------------------------|---------------|---------------|
| 运动粘度 (40℃), mm²/s                          | 100           | 100           |
| 倾点, °C                                     | -9            | -9            |
| 抗乳化性                                       |               |               |
| 温度, °C                                     |               | 82            |
| 乳化层到小于 3ml 时间, min                         |               | 30            |
| 防锈性 (24h)                                  |               | 无锈            |
| 氧化安定性, % (重量)                              |               |               |
| 200℃ (空气)                                  |               |               |
| 蒸发损失                                       | 15            |               |
| 康氏残炭增加                                     | 2.0           |               |
| 200℃ (空气, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |               |               |
| 蒸发损失                                       |               | 20            |
| 康氏残炭增加                                     |               | 3.0           |
| 减压蒸馏蒸出 80% 后残留物性质                          |               |               |
| 康氏残炭, % (重量)                               |               | 0.3           |
| 新旧油 40℃ 粘度比                                |               | 5             |

对于压缩天然气、炼厂气的压缩机, 可以用聚乙二醇类液体来润滑。它可以防止增压舱内粘度下降, 润滑油也不致被冲刷掉而形成无油润滑。

对于氧气压缩机, 如今趋向采用无油润滑压缩机。在个别情况下, 则采用氟氯碳合成润滑油、水或乳化液作润滑剂。

饮料厂 CO<sub>2</sub> 压缩机, 宜用医用白油来润滑。

(2) 冷冻机油 制冷方法有压缩式制冷、吸收式制冷、蒸汽喷射式制冷和半导体制冷等多种, 其中只有压缩式制冷系统要用润滑油。

冷冻压缩机的润滑是压缩机润滑中的一个特殊情况, 它除了必须考虑冷冻机油的低温特性与油对冷冻剂

表 19 常用的制冷剂品种及性能

| 制冷剂              | 分子式                             | 常压沸点<br>℃ | 临界压力<br>MPa | 临界温度<br>℃ | 与润滑油<br>的互溶性 | 可适用的<br>蒸发器温<br>度,℃ | 与水的溶<br>解性  | 备 注          |
|------------------|---------------------------------|-----------|-------------|-----------|--------------|---------------------|-------------|--------------|
| 氨                | NH <sub>3</sub>                 | -33.5     | 11.6        | 133       | 不溶           | -65                 | 吸水性强        | 开启式压缩机       |
| 氟利昂-11<br>(R-11) | CFC1 <sub>3</sub>               | -23.7     | 4.46        | 198       | 高互溶          | 高温                  | 不溶          | 空调, 离心压缩机    |
| 氟利昂-12<br>(R-12) | CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | -29.8     | 4.14        | 112       | 有互溶          | -70                 | 小           | 中、低压小型冷冻机    |
| 氟利昂-13<br>(R-13) | CF <sub>3</sub> Cl              | -81.5     | 3.94        | 28.8      | 差            | -70~<br>-100        |             | 用于复叠制冷系统低温部分 |
| 氟利昂-22<br>(R-22) | CHF <sub>3</sub> Cl             | -40.8     | 5.02        | 96        | 中等           | -80                 | 比 R-12<br>大 | 低温活塞式和螺杆式压缩机 |

的反应外,还要从对冷冻机压缩部件进行润滑的同时,带走冷冻机压缩高温区的热量,以及作为增压舱和阀门的助密封剂。冷冻剂在低压段蒸发制冷时,也把润滑油冷却到低温,润滑油应保持良好的低温流动性,才能从蒸发器返回压缩机。

冷冻机油在制冷压缩系统中受到氧化的影响较小,然而,在其高压部位受热还是较强的,因为最后压缩温度可高达 150~160℃。如果冷冻机油的热安定性差,在高温长期使用中会生成积炭导致压缩机产生磨损与其他故障。

表 19 列出了几种常用的制冷剂及一般性质<sup>[44]</sup>。其中氨属于油不溶性制冷剂,含氟-氯制冷剂 R<sub>12</sub>等均属油溶性制冷剂。所以,制冷剂与冷冻机油在冷冻压缩系统中的互溶性、稳定性、低温流动性等是必须考查的问题。

冷冻机油与冷冻剂的互溶性,可以在封闭管内对于不同含油量的冷冻机油与冷冻剂的混合物进行缓慢冷却,测出不同的溶解温度即可得到溶解曲线。从图 12 的溶解度曲线<sup>[38]</sup>,可以看出石蜡基冷冻机油在冷冻剂中的溶解度低于环烷基或芳香基冷冻机油。冷冻机油的粘度对其溶解度也有一定影响<sup>[45]</sup>(见图 13),即粘度大的油,不互溶的区域较宽阔。从这两图中可以看出冷冻机油在冷冻剂循环系统中溶解度变化的情况。冷冻机油与冷冻剂分层温度的下降,改善了冷冻机油从蒸发器送回压缩机的再循环过程。

冷冻机油中含有少量树脂等活性很高的物质(含硫、氧的极性多环化合物),对油与冷冻剂的稳定性或化学安定性有较大影响。在一定条件下,它和卤代氢制冷剂反应而生成卤化氢,降低冷冻机油的热安定性并使积炭增多。另外,这种酸性产物会腐蚀冷冻机各金属部件而产生“镀铜”现象,最终使油的润滑性变坏、制冷剂泄漏和蒸发器丧失制冷作用。提高冷冻机油的精制深度,可以改善其稳定性。Philipp 试验方法专门用来检测冷冻机油与冷冻剂的化学安定性:加热到 250℃的热油暴露在冷冻剂(-40℃)的蒸气中,在 96h 内,观察是否有裂化产物(氯

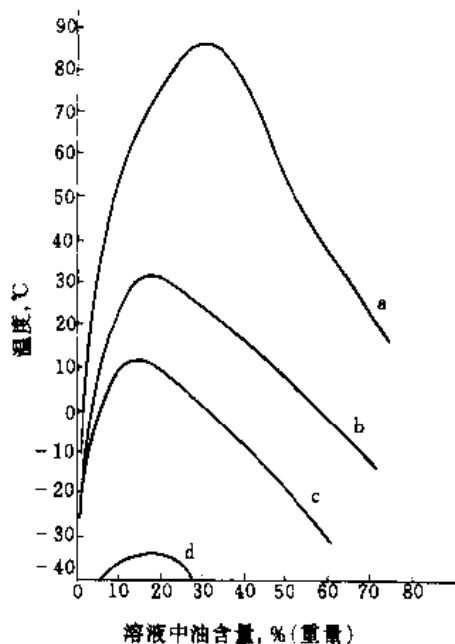


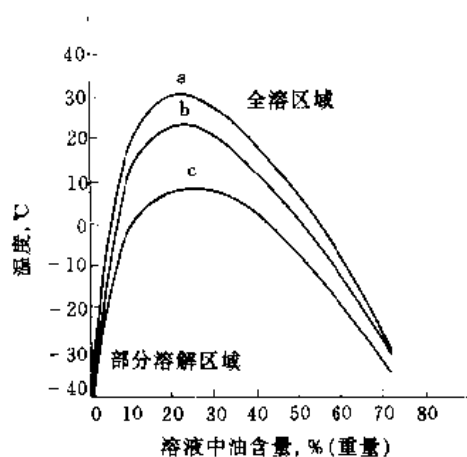
图 12 冷冻机油在一氯二氟甲烷(R<sub>22</sub>)中的溶解度曲线  
a—石蜡基冷冻机油; b—混合基冷冻机油; c—环烷基  
冷冻机油; d—含烷基苯的环烷基冷冻机油  
(每条曲线上面是全互溶区域,曲线下面是部分互溶区域)

化氢)产生,并用硝酸银检测氯化氢的存在。如果未检测到氯化氢,试验可以认为通过。

冷冻机油的低温流动性涉及几个方面。家用电冰箱压缩机在低温下启动时,冷冻机油的粘度应不大于 1000mm<sup>2</sup>/s。但是,此项指标在规格标准中未加以明确规定。另外,在低温时,作为冷冻剂的卤代烃,对石蜡和树脂(含硫、氧的极性多环化合物)能起到沉淀剂的作用。这种沉淀物会造成控制系统与冷冻设备管线的堵塞,还可能影响设备的热交换。絮凝点的测定,是较有效的检测手段。冷冻机油不能在低于絮凝点温度下使用。

ISO 把冷冻机油分为 DRA, DRB, DRC 和 DRD4 个





a—ISO VG 68 号冷冻机油；b—ISO VG 46 号冷冻机油；c—ISO 32 号冷冻机油

品种，前 3 个品种为深度精制矿油或合成烃油。DRD 为非烃合成油，适用于与制冷剂不互溶的开启式压缩机。

表 20 列出两种冷冻机油的主要性质<sup>[46]</sup>。

表 20 两种冷冻机油的主要理化性质

| 测 试 项 目                         | 环烷基油  | 合成烃油  |
|---------------------------------|-------|-------|
| 运动粘度(37.8℃), mm <sup>2</sup> /s | 32~34 | 32~34 |
| 倾点, °C                          | -40   | -40   |
| 凝固点(对 R-12), °C                 | -47   | -60   |
| 对制冷剂的稳定性, h                     | 96    | 96    |
| 微量水, ppm                        | 35    | 35    |
| 苯胺点, °C                         | 89~92 | 56~64 |
| 老化试验(100℃, 90h, Fe, Cu, Al)     |       |       |
| 37.8℃粘度增长, mm <sup>2</sup> /s   | 5     | 5     |
| 色度, 号                           | 4     | 2     |
| 残炭, %                           | 0.1   | 0.05  |
| 酸值, mg KOH/g                    | 0.1   | 0.05  |
| 油泥, %                           |       | 0     |

由于制冷剂 R-12 对大气有污染，严重破坏臭氧层，国际上已做出到 2000 年禁止使用的规定。不含氯的 R-134a ( $CH_2F \cdot CF_3$ ) 将代替 R-12 使用，但冷冻机油将改为酯类合成油或聚亚烷基二醇 (PAGS) 合成油等。

(3) 真空泵油 使用机械方法不断改善泵内吸气容积的容积而获得真空的泵称作机械真空泵。在机械真空泵中，真空泵油不仅作为获得真空的介质，而且还对机械摩擦部位起润滑和冷却作用。因此，所用真空泵油应具有适当的粘度和良好的润滑性。

由于真空泵油直接进入泵腔，随着压强下降和泵温

升高，油中的低分子蒸气从泵的内腔向真空系统返流扩散，形成“返油率”，影响真空泵正常操作。因此，希望真空泵油有低的蒸气压和低的“返油率”。对于一些高速机械真空泵，高速摩擦使油温升高，促使“返油率”增大。故良好的热和氧化安定性也是很必要的。

饱和蒸气压是机械真空泵油的主要真空特性。它与油的组成和所用添加剂有关，也直接影响极限压强和“返油率”。

对于低度和中度真空系统，优质的空气压缩机油和氧化安定性较好的机械油均可以使用。对于高度真空系统，必须采用低蒸气压的真空泵油。窄馏分润滑油可用于极高真空度系统。与同粘度油相比，窄馏分油具有较高的闪点。有的时候，还要采取借助分子蒸馏的加工方法，从石蜡基或环烷基油中制取极窄馏分和蒸气压很低的特种油料，作为高真空或极高真空系统的用油。

## 2.2.9. 汽轮机油<sup>[47]</sup>

汽轮机油过去称作透平油，主要用于汽轮机的滑动轴承、减速齿轮、调速器和液压控制系统。汽轮机油一般包括蒸汽汽轮机油、燃气汽轮机油和水力汽轮机油 3 种。此外，作为一种优质通用工业润滑油，长期也用作轴承、压缩机、液压装置和轻负荷齿轮箱的润滑油。

汽轮机油在汽轮机组中主要起到润滑作用和冷却作用。

对于大型汽轮机，常采用加压循环系统，使旋转轴在轴承中被油膜托起，使之保持液体润滑状态下长期运转。由于转轴和轴承之间间隙不大，选用合适的粘度是很重要的。有的汽轮机润滑系统装有齿轮减速器时，便须要加有极压抗磨剂的极压型抗氧-防锈汽轮机油。

近代汽轮机的蒸汽压高达 17.5MPa，蒸汽温度高达 600℃。在轴颈轴承前的主轴的高压端温度会达到 200℃，因此，有大量的热要通过汽轮机油的循环运行而带走。同时，汽轮机油还面对水蒸气、冷凝水、空气中的氧、金属以及具有化学活性物质等的侵袭，而对汽轮机油的氧化安定性提出苛刻要求。汽轮机组的油箱相当大，希望汽轮机油的使用寿命要很长，除了加强过滤、净化等维护措施外，对汽轮机油的老化安定性提出了更高要求。

此外，还要考虑到要与水蒸气和水接触的问题，汽轮机油应具有良好的分水能力和防腐能力。对于循环用油来说，还应具有不夹带空气和消泡能力，以防止控制机组转速的液压系统出现故障。

汽轮机油通常由一定粘度的基础油加入少量抗氧化剂、防锈剂和抗泡剂组成。图 14 表示加有抗氧化剂的汽轮机油有较优异的氧化安定性<sup>[48]</sup>，若与不加抗氧化剂基础油作对比，氧化安定性可从不足 500h，延长到 2000~3000h。近代，汽轮机油的氧化安定性已超过了 5000h。提高基础油的精制深度，改善了基础油对抗氧添加剂的感

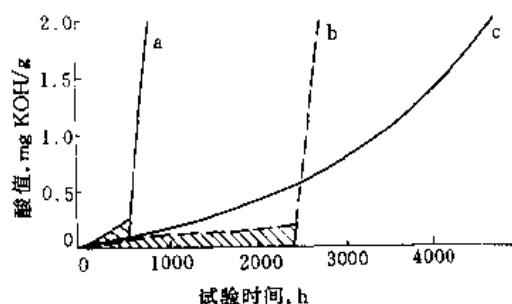


图 14 符合 DIN 51587 规格的汽轮机油的氧化性质

a—不加添加剂的汽轮机油；

b 加有添加剂的汽轮机油（诱导期很显著）；

c—加有添加剂的汽轮机油（诱导期不显著）

受性，也提高了油品的使用性能。

汽轮机油中的抗氧剂是以酚型抗氧剂为主，也可以与芳香胺型或二唑等金属钝化剂复合使用。防锈剂是烯基丁二酸、二壬基萘磺酸盐。抗泡剂为通用的甲基硅油。

燃气汽轮机油的用油与蒸汽汽轮机油相仿。对于大功率高负荷燃气汽轮机，则应使用深度精制矿油和优良氧化安定性的油品。

水力汽轮机油要求并不苛刻，可选用同类型汽轮机油，或视情况使用低倾点抗氧/防锈性工业润滑油甚至冷冻机油。

表 21 列出 ISO 标准中 TSA 和 TGA 两种汽轮机油的主要理化性质<sup>[49]</sup>。TSA 用于蒸汽汽轮机，TGA 用于燃气汽轮机。除了空气释放值外，两种油的性质并无差异。

表 21 ISO 标准的 TSA 和 TGA 汽轮机油的性质

| 项 目                | TSA 和 TGA 汽轮机油 |      |      |       |      |      |
|--------------------|----------------|------|------|-------|------|------|
|                    | AR             |      |      | B     |      |      |
| 粘度等级               | 32             | 46   | 68   | 32    | 46   | 68   |
| 粘度指数               | 80             |      |      | 80    |      |      |
| 倾点,℃               | -6             |      |      | -6    |      |      |
| 泡沫性, ml/ml         |                |      |      |       |      |      |
| 24℃                | 450/0          |      |      | 400/0 |      |      |
| 93℃                | 100/0          |      |      | 100/0 |      |      |
| 后 24℃              | 450/0          |      |      | 400/0 |      |      |
| 空气释放值 (50℃), min   | 5              | 6    | 8    |       |      |      |
| 破乳化法               |                |      |      |       |      |      |
| 蒸汽法, min           | 300            | 300  | 300  | 300   | 300  | 300  |
| 54℃ (40-37-3), min | 30             |      |      | 30    |      |      |
| 氧化安定性              |                |      |      |       |      |      |
| 总酸值, mg KOH/g      | 1.8            |      |      | 1.8   |      |      |
| 沉淀                 | 0.40           |      |      | 0.40  |      |      |
| 总酸值到 2.0 的时间, h    | 2000           | 2000 | 1500 | 2000  | 2000 | 1500 |

## 2.2.10. 绝缘油

电器绝缘油包括变压器油、油开关油、电缆油和电容器油 4 种，其中变压器油占的比率最大。

绝缘油的种类和用途有所不同，归纳起来在一些基本性质方面具有相同之处，它们是：氧化安定性、电气特性、低温特性、冷却特性以及水分和杂质含量等。

(1) 氧化安定性 变压器中正常的油温在 60~80°C，超负荷时可达 70~90°C，个别热点可达 100°C。在油开关中所发生的电弧温度达 350°C 以上，时间虽短，但对油品起着较严重的劣化作用。

另外，变压器等电器设备中，油品要与铜、铁以及空气长期接触，也会使油品氧化变质。

油品氧化后会生成水、挥发性低分子酸和高分子聚合物。这些氧化生成物中，一部分是可溶性的，另一部分则是挥发性产物，会冷凝在油层表面，使设备受到腐蚀。另外，油氧化所生成的不溶性沉渣或油泥会使导热性变差，电器设备的温升增高，更主要的，便是氧化所生成的水、羧酸皂（铜或铁皂），不但能加速油品的进一步氧化，而且还会严重地使介电损失角增大，最终发生恶性操作运行事故。

由于电器设备的加油量很大（可达 40~50t 的大容量），而且均要求长期（10~20 年）安全运行，故对于氧化安定性提出了较高要求。

过去较长时期，偏重于精选石油资源，直接从原油中制得氧化安定性较好的变压器油等。例如从纯环烷基油料经过加工精制，能得到倾点低、氧化安定性好的变压器油。但是，加入抗氧剂的变压器油，它的氧化安定性更好。由于低倾点环烷基油料短缺，试验了从石蜡基油料（经脱蜡）利用加入降凝剂的方法制取低倾点的变压器油。

(2) 电气特性 介质损耗因素和介电强度是绝缘油的两项主要电气性能指标。

常用介质损耗角正切 ( $\tan \delta$ ) 值来表示电介质在电场作用下单位时间内消耗的能量。这种能量转变为热能而使介质发热。因为，当绝缘油受到外界交流电作用时，将引起部分电流损失。损失的电流转变为热能，造成介质温度升高。因这部分电流损失是由于通过介质时引起的，故称为介质损耗。介质损耗角正切值越大说明油的电气性越差。

绝缘油的介电强度，常用击穿电压来表示它的绝缘能力。大致应在 300kV/cm 以上。如果低于此数值，说明油中混有杂质和水分。

另外，在强大电场中的电晕放电现象可使绝缘油放出气体。放出的气泡使绝缘油油膜破坏，易致高强度电场部位或局部高温部位被电击穿的危险，也会恶化油品的介电性能。油品的放气现象（或称析气性）与油品的组成结构有关。石蜡烃油在高强度电场下析气倾向可被芳香

烃类化合物所补偿,甚至,析气性油有时会转变为吸气性油。因此,对一些用于高电场强度的超高压变压器油中,要求含有适量芳香烃,或特制的吸气性添加剂。矿油中掺合使用烷基苯,或使用纯烷基苯(在苛刻条件下),均可得到析气性低的绝缘油。在电器设备中,一般均愿意使用具有吸气性油品。

表 22 和表 23 分别表示一些绝缘介质的电气性质<sup>[50]</sup>。

表 22 不同温度条件下,从烃类油中释放气体量的数据  
(12kV, 电场强度 52kV/cm)

| 电 介 质   | 20℃粘度<br>mm <sup>2</sup> /s | 释放气体量, μl/min |       |       |
|---------|-----------------------------|---------------|-------|-------|
|         |                             | 40℃           | 70℃   | 100℃  |
| 环烷基油料   | 43                          | 0             | -0.4  | +0.3  |
| 环烷基油料   | 12                          | -1.1          | -0.8  | +1.2  |
| 环烷基油料   | 6                           | -1.9          | -1.4  | +1.6  |
| 烷基苯混合物  | 35                          | -6.0          | -11.5 | -18.0 |
| 聚丁烯     | 45                          | -2.5          | -6.0  | -17.0 |
| 稀质石蜡基白油 |                             | +10.0         | +11.3 | +15.0 |

注:表中“-”表示吸气,“+”表示放气。

表 23 常用绝缘材料的介电性质数据

| 绝 缘 材 料     | 介电常数      | 介质损耗角正切         |
|-------------|-----------|-----------------|
| 以矿物油为基础的绝缘油 | 2.15~2.35 | <0.004(90℃)     |
| 聚丁烯油        | 2.2       | <0.001(90℃)     |
| 烷基苯         | 2.25      | <0.002(90℃)     |
| 聚硅醚         | 2.2~2.4   | <0.001(90℃)     |
| 氟化聚硅醚       | 5.2       | <0.005(90℃)     |
| 蓖麻油         | 5.3       | <0.01(90℃)      |
| 二羧酸酯        | 4~9       | 0.001~0.25(25℃) |
| 氯化联苯        | 4.15~5    | 0.04(100℃)      |

(3) 水分和杂质 水分对绝缘油的电气性能影响很大。微量的水使击穿电压显著下降。超过 50ppm 的水分还会使介质损耗增大。另外,水的存在如前节所述,会加速油的氧化和分解。因此,有的国家规定交货时含水量要低于 45ppm。

图 15 和图 16 表示了水分对击穿电压和介质损耗的影响<sup>[51]</sup>。

(4) 低温流动性和冷却特性 变压器油除了作为导电体的绝缘介质外,还要通过循环冷却的办法除去变压器中所产生的热量。为了使传热效果好,均采用低粘度矿油(20℃运动粘度 18~25mm<sup>2</sup>/s),并要求油品要有满意的低温性(倾点低,低温粘度小,-30℃时有足够的流动性)。如有的规格中,明确规定变压器油的-30℃低温粘度不超过 1800mm<sup>2</sup>/s。而对于油开关油,为了保证电闸键快速嵌入接触点,或更敏捷地切断电源电流,甚至规定

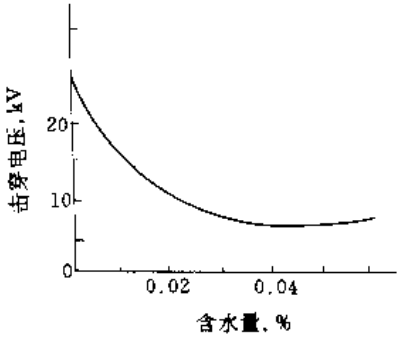


图 15 水分对油的击穿电压的影响

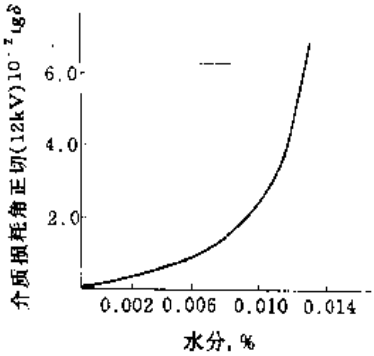


图 16 水分对介质损耗的影响

了-30℃低温粘度要不超过 65mm<sup>2</sup>/s。

另外,油的密度也直接影响传热速度和散热效果。控制油的密度,可以保证变压器油有相对足够的水分离性,从而可以控制油中水含量,控制油的密度,还可使处在寒冷地区中非运行变压器,由于分水性好,不致造成冰块浮在油面上而引起破坏性放电。油的密度一般规定在不大于 0.895g/cm<sup>3</sup>。

表 24 列出从环烷基原油和石蜡基原油中所得变压器油一些主要理化性质<sup>[52]</sup>。

表 24 不同原油的变压器油主要性质

| 性 质                          | 环烷基油  | 石蜡基油  | 石蜡基油<br>(降凝剂) |
|------------------------------|-------|-------|---------------|
| 凝点,℃                         | -60   | -39   | -45           |
| 密度,g/cm <sup>3</sup>         | 0.892 | 0.846 | 0.854         |
| 运动粘度(40℃),mm <sup>2</sup> /s | 9.08  | 6.48  | 8.72          |
| 闪点,℃                         | 144   | 160   | 142           |
| 氧化安定性                        |       |       |               |
| 沉淀物,%                        | 0.15  | 0.07  | 0.09          |
| 酸值,mg KOH/g                  | 0.43  | 0.54  | 0.43          |
| 击穿电压,kV                      | 32    | 40    | 33            |
| 介质损耗角正切(100℃),%              | 0.29  | 0.11  | 0.03          |
| 氢气吸收性,ml/min                 | 14.5  | 3.6   | 11.7          |
| 水分,ppm                       | 39    | 20    | 13            |

### 3. 合成润滑剂<sup>[53~62]</sup>

合成润滑剂是以动植物油脂、石油或其他化工产品为原料,采用有机合成方法制备的,具有一定化学结构和特殊性能。在化学组成上,石油润滑剂是以各种不同结构的烃类为主要成分的混合物,而合成润滑剂是单一的纯物质或同系物的混合物。构成合成润滑剂的元素除碳、氢之外,还包括氧、硅、磷和卤素等。在碳氢结构中引入含有这些元素的官能团是合成润滑剂的特征。合成润滑剂在性能上具有一系列优点,可以解决石油润滑剂不能解决的问题,因此是军工、民用产品的重要润滑材料。由于合成润滑油性能优良、使用寿命长、机械磨损小、可生物降解,即使价格较高,也是一种具有发展前途的润滑剂基础油。

#### 3.1. 概述

合成润滑油的研究工作早在 19 世纪 80 年代就开始了。但直到 1929 年美国标准油公司才进行了聚异丁烯和聚  $\alpha$ -烯烃油的中型试验,并首先实现了工业化。在第二次世界大战中,德国、法国和日本石油资源短缺,加深了对合成油的兴趣。尤其是石油润滑剂的低温性能差,许多坦克、航空发动机及其他军用设备都在严寒气候下不能正常作战。德国为了维持战争,克服严冬的困难,首先开始了合成烃及酯类合成油的工业生产。美国于 1942~1945 年合成出双酯类合成油,并于 1952 年首次提出了军用酯类合成航空润滑油的规格 MIL-L-7808,英国亦于 1947 年将酯类油用于航空涡轮发动机,以解决油品的耐高温性能。在世界经济巨大增长的从 1962 年到 1972 年的 10 年中,合成油的品种随着科学技术的发展、特殊使用要求的提出而不断增加。例如:原子能工业的发展要求能耐辐射的润滑剂;火箭、导弹技术的应用要求能耐强氧化剂、耐各种化学介质的润滑剂;人造地球卫星的出现要求耐高真空、长寿命的润滑材料;寒区、严寒区的冬季野外作业机械要求低温启动性能良好的润滑剂;接近火源的机械由于使用矿物油多次发生着火事故,迫切需要抗燃油品。因此一般石油润滑剂(常称为矿物润滑油,简称矿物油)已不能满足现代新技术、新设备的润滑要求,于是又研制出各种硅酸酯、磷酸酯、卤代烃、卤代硅油、全氟聚醚、聚苯醚等新型合成油。70 年代中期出现的能源危机对合成油的发展是一个很大的促进。由于矿物油有供不应求之势,而合成油原料来源广阔,采用合成油还能节能,降低燃料消耗和机械磨损,以及合成油的生产工艺不断改进,质量提高,产量逐年增加,成本下降,而相应矿物油的价格上涨,合成油与矿物油的价格差逐渐缩小。加上使用合成油后维修费用降低,使用寿命延长,设备利用率提高,因而使用合成油的经济合理性逐渐被人们所理解,合成油愈来愈广泛地得到应用。

90 年代以来,节约能源和环境保护成为当今世界人们最关切的两大课题,由于某些合成油的毒性小,且生物可降解,因此随着石油资源不断短缺和对环保要求愈来愈苛刻,预计在下个世纪中合成油将会得到更大的发展。

#### 3.1.1. 分类

合成润滑油可按它们的化学组成分类。如表 25 所示,把合成油按其元素组成为下列 6 类: C, H; C, H, O; C, H, O, Si; C, H, O, P; C, F, Cl; C, F, O。

表 26 列出了合成油按化学结构的分类。

表 25 合成油按化学组成分类

| 合成润滑油                                                                                     | 元素组成                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 合成烃类<br>聚 $\alpha$ -烯烃类<br>烷基芳烃类<br>单烷基苯类<br>二烷基苯类<br>环脂族化合物类<br>甲基丙烯酸酯/ $\alpha$ -烯烃共聚物类 | C, H                                                         |
| 聚亚烷基二醇类<br>羧酸酯类<br>二羧酸酯类<br>新戊基多元醇酯类                                                      | C, H, O<br>C, H, O                                           |
| 磷酸酯类<br>硅油类<br>硅油类<br>聚硅油类<br>硅酸酯类<br>聚苯基醚类<br>聚氟烷基醚类<br>氟氯烃类                             | C, H, P<br>C, H, O, Si<br><br>C, H, O<br>C, F, O<br>C, F, Cl |

表 26 按化学结构分类的合成油

| 类 别                                          | 举 例                                                                       |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 合成烃类<br>聚合物<br><br>氯代烃类<br>芳烃与烯烃缩合物<br>加氢裂解油 | 聚乙烯,聚丙烯,聚丁烯,聚 $\alpha$ -烯烃,<br>甲基丙烯酸酯/ $\alpha$ -烯烃共聚物<br><br>聚烷基芳烃,二烷基芳烃 |
| 聚醚类<br>脂肪族聚醚类<br>全氟烷基醚<br>聚硫醚<br>聚苯醚         | 聚亚烷基二醇                                                                    |
| 酯类、羧酸酯类<br>单酯和复合酯<br>新戊基多元醇酯<br>含氟酯          | 二羧酸酯                                                                      |
| 磷酸酯类                                         | 磷酸酯                                                                       |

续表

| 类 别             | 举 例                        |
|-----------------|----------------------------|
| 含硅油类            | 硅氧烷, 硅酸酯, 硅杂烃类, 四烷基硅烷类, 硅油 |
| 卤代烃类            | 氯代烃, 氟氯烃类, 六氟苯             |
| 其他              |                            |
| 二茂铁衍生物          |                            |
| 芳胺              | 三芳胺类                       |
| 含 N, B, P 杂环化合物 |                            |
| 尿素衍生物           |                            |

### 3.1.2. 特 点

合成润滑油与矿物润滑油相比有一系列优点, 因此得到广泛的应用。归纳起来, 合成润滑油具有下列特性。

(1) 具有较好的耐高温性能 合成润滑油一般比矿物润滑油热安定性好、热分解温度高、闪点及自燃点高; 有较好的氧化安定性, 加入添加剂后使用温度高。矿物润滑油的长期工作温度一般不超过 120℃, 短期可耐 150℃, 而某些合成润滑油, 如聚苯醚可长期在 350℃ 下工作, 短期可达 450℃。

(2) 具有优良的粘温性能和低温性能 大多数合成油比矿物油的粘度指数高, 粘度随温度的变化小。在高温粘度相同时, 大多数合成油比矿物油的凝固点低、低温粘度小, 这就保证了合成润滑油可在低温下使用。由于大部分合成润滑油具有优良的耐高温性, 同时又具有低温流动性好的特点, 因此它们比矿物油的使用温度范围宽, 适用于同时要求具备高低温性能好的润滑部位。

(3) 具有较低的挥发性 与相同粘度的矿物油相比, 合成油挥发性较低, 这是由于合成油一般是一种纯化合物, 其沸点范围较窄, 而矿物油是一定沸点范围的一段馏分, 在一定蒸发温度下, 其轻馏分易挥发。

(4) 其他特殊性能 某些合成油还具有矿物油不具备的特殊优越性, 例如: 卤碳化合物, 包括氟碳化合物、氟氯油、全氟醚等都具有极好的化学安定性。在 100℃ 下, 全氟碳油、氟氯油和全氟醚不与氟气、氯气、硝酸、98% 硫酸、王水、铬酸洗液、高锰酸钾和 30% 过氧化氢溶液起作用。氟油与火箭内的液体燃料及氧化剂不反应。某些合成油具有极优良的耐燃性, 例如磷酸酯虽然闪点并不高, 但是由于没有易燃和维持燃烧的分解产物, 因此不会造成延续燃烧, 即使在温度高于 700℃、有火源的情况下, 磷酸酯可能会燃烧, 但它不传播火焰, 一旦火源切

表 27 各类合成润滑油的性能对比

| 种 类                      | 粘温性能 | 低温性能(倾点) | 液程  | 氧化稳定性 | 热稳定性 | 蒸发损失(挥发性) | 耐火性、闪点温度 | 水解稳定性 | 耐腐蚀性 | 密封材料相容性 | 油漆和漆膜相容性 | 与矿物油相容性 | 添加剂相容性 | 润滑性、载荷能力 | 毒性  | 生物降解性 | 与矿物油的价格比 |
|--------------------------|------|----------|-----|-------|------|-----------|----------|-------|------|---------|----------|---------|--------|----------|-----|-------|----------|
| 矿物油类                     | 4    | 5        | 4   | 4     | 4    | 4         | 5        | 1     | 1    | 3       | 1        | 1       | 3      | 3        | 4   |       |          |
| 聚异丁烯类                    | 5    | 4        | 5   | 4     | 4    | 4         | 5        | 1     | 1    | 3       | 1        | 1       | 1      | 3        | 1   | 5     | 3~5      |
| 聚 $\alpha$ -烯烃类          | 2    | 1        | 2   | 2     | 4    | 2         | 5        | 1     | 1    | 2       | 1        | 1       | 2      | 3        | 1   | 3~4   | 3~5      |
| 烷基化芳烃类                   | 4    | 3        | 3   | 4     | 4    | 3         | 5        | 1     | 1    | 3       | 1        | 1       | 1      | 3        | 5   | 5     | 3~5      |
| 聚亚烷基二醇类                  | 2    | 3        | 3   | 3     | 3    | 3         | 4        | 3     | 3    | 3       | 4        | 5       | 4      | 2        | 3   | 1~2   | 6~10     |
| 全氟烷基醚类                   | 4    | 3        | 1   | 1     | 1    | 1         | 1        | 1     | 5    | 1       | 2        | 5       | 5      | 1        | 1   | 5     | 500      |
| 聚苯醚类                     | 5    | 5        | 5   | 2     | 1    | 3         | 4        | 1     | 4    | 3       | 4        | 3       | 2      | 1        | 3   | 5     | 200~500  |
| 二羧酸酯类                    | 2    | 1        | 2   | 2~3   | 3    | 1         | 4        | 4     | 4    | 4       | 4        | 2       | 2      | 2        | 3   | 1~2   | 4~10     |
| 新戊基多元醇酯类                 | 2    | 2        | 2   | 2     | 2    | 1         | 4        | 4     | 4    | 4       | 4        | 2       | 2      | 2        | 3   | 1~2   | 4~10     |
| 三芳基磷酸酯类                  | 5    | 4        | 2   | 2     | 2    | 2         | 1~2      | 4     | 4    | 5       | 5        | 4       | 1      | 1        | 2~3 | 2     | 5~10     |
| 三烷基磷酸酯类                  | 1    | 1        | 3   | 4     | 3    | 2         | 1~2      | 3     | 4    | 5       | 5        | 4       | 1      | 3        | 4~5 | 2     | 5~10     |
| 硅油类                      | 1    | 1        | 1   | 2     | 2    | 2         | 3        | 3     | 3    | 3       | 3        | 5       | 5      | 5        | 1   | 5     | 30~100   |
| 硅酸酯类                     | 1    | 2        | 1   | 2     | 3    | 3         | 4        | 4     | 5    | 3       | 4        | 4       | 3      | 4        | 4   | 4     | 20~30    |
| 硅烃类                      | 2    | 3        | 2   | 3     | 2    | 2         | 4        | 1     | 1    | 2       | 1        | 1       | 3      | 3        | 2   | 5     | 30~70    |
| 氟氯烃类                     | 4    | 3        | 5   | 1     | 2    | 3         | 1        | 2     | 5    | 4       | 3        | 5       | 5      | 1        | 2   | 5     | 300~400  |
| 环磷腈液                     | 5    | 3        | 5~4 | 3     | 3~4  | 3         | 1~2      | 3     | 3    | 3~4     | 3~4      | 5       | 4      | 2~3      | 2   | —     | 30~50    |
| 二烷基碳酸酯类                  | 3    | 3        | 2   | 2     | 3    | 4         | 3        | 3     | 1    | 3       | 2        | 2       | 2      | 2        | 1   | 1     | 4~10     |
| 烷基化环戊烷类                  | 3    | 3        | 1   | 2     | 4    | 1         | 5        | 1     | 1    | 2       | 1        | 1       | 3      | 3        | 1   | 5     | 3~8      |
| 聚甲基丙烯酸酯与 $\alpha$ -烯烃共聚物 | 2    | 2        | 2   | 2     | 3    | 1         | 4~5      | 2     | 2    | 1       | 1        | 1       | 1      | 2        | 1   | 4~5   | 5~10     |
| 菜籽油                      | 2    | 3        | 3   | 5     | 4    | 3         | 5        | 5     | 1    | 4       | 4        | 1       | 3      | 1        | 1   | 1     | 2~3      |

注: 评分标准 1—优良; 2—很好; 3 好; 4—中等; 5—差。

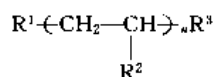
断, 燃烧立即停止。聚亚烷基醚本身并不耐燃, 但它可与水任意比例混合, 调配成水-乙二醇难燃液压油, 在着火情况下, 由于水大量蒸发, 水蒸气隔绝了空气, 从而达到阻止燃烧的目的。全氟碳润滑油在空气中根本不燃烧。聚全氟醚甚至在纯氧中亦不燃烧。矿物油在辐照情况下会释放出气体, 同时油品变粘, 最后会形成胶冻, 因此只能耐  $10^9 \text{ rad/a}$  剂量。烷基化芳烃、聚苯和聚苯醚的耐辐射性就较好, 一般可耐  $10^{11} \text{ rad/a}$  的吸收剂量。矿物油的相对密度小于 1, 某些合成油具有较大的相对密度, 例如全氟碳、氟氯油的相对密度都超过 2, 氟溴油的相对密度高达 2.4。

合成油的上述特殊性能在国防军工、尖端科学技术发展中具有极重要的使用价值。表 27 列出了最重要的合成液的一些重要的物理、化学和工艺性能比较。

### 3.2 各种合成润滑剂

#### 3.2.1 聚 $\alpha$ -烯烃合成油

聚  $\alpha$ -烯烃合成油是由  $\alpha$ -烯烃在催化剂作用下聚合而成, 它呈线型结构, 其化学结构可用下列通式表示:



例如  $\alpha$ -癸烯的三聚体是具有线型结构的异构烷烃, 是典型的性能较好的合成油。

(1) 制备方法 聚  $\alpha$ -烯烃油的制备包括聚合、催化

剂分离、蒸馏和加氢 4 个工艺过程。工业上制取原料  $\alpha$ -烯烃的方法有石蜡裂解法和乙烯低聚法, 由于乙烯纯度高, 反应中几乎无其他杂质混入, 所得  $\alpha$ -烯烃的纯度一般都在 98% 以上, 且采用乙烯齐聚法生产  $\alpha$ -烯烃的成本已接近石蜡裂解法, 许多大公司都采用乙烯低聚法获得  $\alpha$ -烯烃。聚合催化剂可采用自由基、三氯化铝、齐格勒和路易斯酸络合型 4 种, 由于采用路易斯酸络合物催化剂制备的聚合油收率高、分子量分布窄、选择性好, 因此是普遍采用的一种优良催化剂。 $\alpha$ -烯烃聚合油必须经过加氢, 使分子中残留的双键饱和后才能使用, 否则在高温时会发生热聚和断链, 影响油品的热、氧化安定性。

(2) 性能 在合成油中聚  $\alpha$ -烯烃油是一类各种性能比较优良的油品, 它与相同粘度的矿物油相比具有下列优点: 液体范围宽, 粘温性好, 倾点低, 粘度指数高。随着  $\alpha$ -烯烃原料的不同和聚合度的增加,  $100^\circ\text{C}$  粘度可以从  $2 \text{ mm}^2/\text{s}$  到  $5000 \text{ mm}^2/\text{s}$ , 倾点一般都低于  $-40^\circ\text{C}$ 。 $40^\circ\text{C}$  粘度为  $80 \text{ mm}^2/\text{s}$  的聚  $\alpha$ -烯烃油的倾点可以在  $-50^\circ\text{C}$  以下, 而相同粘度矿物油的倾点则高于  $-20^\circ\text{C}$ 。聚  $\alpha$ -烯烃油的粘度指数一般都高于 120, 甚至可达 140~150, 优于普通矿物油和超精制矿物油。由于聚  $\alpha$ -烯烃油是由一定碳数的  $\alpha$ -烯烃聚合而成, 因此分子量和聚合度可以得到控制。它的蒸发损失远比矿物油要低, 尤其是低粘度油, 在加热到  $160^\circ\text{C}$  时蒸发损失也不大。聚  $\alpha$ -烯烃油具有优良的高温热、氧化稳定性, 结焦少, 加氢稳定后的油品对氧化抑制剂的感受性好。聚  $\alpha$ -烯油能与矿物油和酯类油无限混溶。与矿物油配伍的聚  $\alpha$ -烯烃可防止漆膜生成, 高

表 28 不同粘度聚  $\alpha$ -烯烃油的主要物理性质

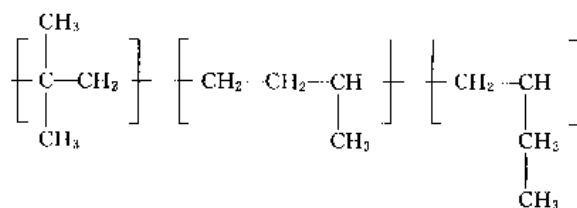
| 项 目                                    | PAO<br>2 | PAO<br>4 | PAO<br>6 | PAO<br>8 | PAO<br>10 | PAO<br>40   | PAO<br>100    |
|----------------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-------------|---------------|
| 粘度, $\text{mm}^2/\text{s}$             |          |          |          |          |           |             |               |
| 100 $^\circ\text{C}$                   | 1.80     | 3.84     | 5.98     | 7.74     | 9.87      | 40~42       | 103~110       |
| 40 $^\circ\text{C}$                    | 5.54     | 16.68    | 30.89    | 46.30    | 64.50     | 399~423     | 1260~1390     |
| -18 $^\circ\text{C}$                   |          |          |          |          |           | 39000~41000 | 176000~203000 |
| -40 $^\circ\text{C}$                   | 306      | 2390     | 7830     | 18200    | 34600     |             |               |
| 粘度指数, VI                               |          | 124      | 143      | 136      | 137       |             |               |
| 倾点, $^\circ\text{C}$                   | -63      | -72      | -64      | -57      | -53       | -36~-45     | -21~-27       |
| 闪点, $^\circ\text{C}$                   | 165      | 213      | 235      | 258      | 270       | 275~280     | 280~290       |
| 蒸发损失 (NOACK, 250 $^\circ\text{C}$ ), % | 99.5     | 11.8     | 6.1      | 3.1      | 1.8       | 0.8~1.4     | 0.6~1.1       |

粘度液体不与密封材料反应。它主要为异构烷烃, 因此具有良好的水解稳定性和耐腐蚀性, 由于不存在含芳烃化合物, 因此无毒, 不刺激皮肤, 可作为化妆品基础调料和食品级白油。在合成油中, 它的价格居中, 与矿物油的差价不算太大, 适于民用部门扩大应用。表 28 列出了不同粘度聚  $\alpha$ -烯烃油的主要物理性质。

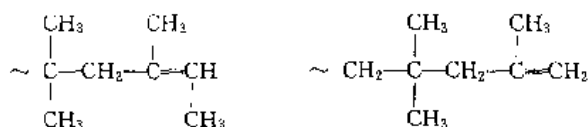
#### 3.2.2 聚丁烯合成油

聚丁烯油是以混合丁烯单体聚合而成, 主要是以异

丁烯单体的聚合, 其结构中的碳键如下:



分子端基有两种结构:



(1) 制备方法 异丁烯原料有 3 个来源, 一是由石油加工过程中的催化裂化  $\text{C}_4$  馏分中获得, 或由轻油裂解制乙烯的  $\text{C}_4$  混合烯烃中得到, 另一个来源为叔丁醇脱水制环氧丙烷装置的副产物。由石脑油经蒸汽裂解制乙烯所得的  $\text{C}_4$  馏分除去丁二烯用于合成橡胶后, 其中约含异丁烯 40~50%, 1-丁烯和 2-丁烯 20~30%, 丁烷 20~30%。用阳离子聚合催化剂和助催化剂进行聚合反应, 得到聚丁烯合成油。聚合分子量随原料组成而变化, 异丁烯与丁烯的比例愈高, 则分子量愈大。反应条件亦影响聚合分子量。反应是放热反应, 需冷却以保持一定的温度。反应产物除去催化剂、未反应的丁烯及丁烷和轻组分后, 即为聚丁烯油。分子量一般为 300~6000, 更高分子量者常用作稠化剂。为了饱和分子端基的双键, 亦需经过加氢, 以改善油品的颜色和提高氧化稳定性。

(2) 性能 聚丁烯合成油有许多优点, 由于可通过聚合来控制不同分子量的产品, 因此可生产粘度 (100℃) 由 2mm<sup>2</sup>/s 到 40000mm<sup>2</sup>/s 不同粘度级别的油品。它完全燃烧时不生成残渣, 具有较好的润滑性, 无毒, 有良好的抗腐蚀性能, 它可与矿物油及合成烃油相混溶。但聚丁烯油的粘温性差, 与相同粘度的矿物油或其他合成油相比, 其挥发性要高, 低温流动性及氧化稳定性属中等。表 29 列出了不同粘度级别聚丁烯油的主要物理性质。

### 3.2.3. 烷基苯合成油

烷基苯合成油是合成烃润滑油的一种, 它与聚  $\alpha$ -烯烃及聚丁烯油的区别是结构中含有芳烃。根据烷链的多少, 烷基苯可分为单烷基苯、二烷基苯和多烷基苯。作为合成润滑油的组分, 主要是二烷基苯和三烷基苯。烷链为

直链的称直链烷基苯, 带支链的称支链烷基苯。其化学结构通式如下:



式中 R—  $\text{C}_8 \sim \text{C}_{14}$  烷基。

(1) 制备方法 烷基苯的制备方法大致有 3 种。

a. 用氯代烷烃使芳烃烷基化 一般采用  $\text{C}_8 \sim \text{C}_{14}$  的氯化石蜡, 以三氯化铝为催化剂, 与苯、甲苯或二甲苯烷基化, 可制得含二烷基苯约 90% 的油品。

b. 烷基苯的歧化和烷基转移 将  $\text{C}_8 \sim \text{C}_{14}$  的单烷基苯在氟化氢和三氯化硼复合催化剂存在下进行歧化, 蒸馏后可得到含 85% 以上二烷基苯的合成油。也可采用多烷基苯与苯反应, 使烷基转移, 得到以二烷基苯为主的油品。

c. 用高级烯烃与芳烃烷基化 这是制备烷基苯油最常用的方法。由煤油经加氢精制、分子筛抽提所得正构烷烃脱氢制得直链烯烃, 用以制备直链烷基苯。用轻油裂解所得的高纯度丙烯在催化剂作用下聚合为三聚或四聚丙烯, 所得为异构烯烃, 用以制备支链烷基苯。使用氢氟酸作催化剂进行烷基化时, 可限制烯烃的异构化、重排和聚合、环化等副反应, 所得烷基苯油的纯度高, 高沸物少, 收率高且性能稳定。在制备单烷基苯洗涤剂原料时副产烷基苯, 也可作为润滑油组分加以利用。最近报道, 用苯与  $\alpha$ -烯烃作原料, 在无水三氯化铝催化剂作用下, 产生烷基化-聚合反应, 所得产物是二烷基苯与聚  $\alpha$ -烯烃的混合油, 也是一种性能优良的合成油。

(2) 性能 烷基苯油具有优良的低温性能, 倾点低, 粘度指数高, 蒸发损失小, 油中不含硫, 氧化后沉淀物少, 电性能好, 与矿物油能以任意比例混合, 能与矿物油所用的非金属材料相配伍。烷基苯油的性质由分子中

表 29 聚丁烯油的典型物理性质

| 项 目                             | 03    | 04    | 07    | 3     | 5     | 10    | 30    | 150   | 200   | 600   | 2000  |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 运动粘度 (100℃), mm <sup>2</sup> /s | 2     | 4     | 13    | 57    | 103   | 225   | 635   | 3065  | 4250  | 12200 | 40500 |
| 闪点, °C                          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 闭杯                              | 95    | 120   | 130   | 140   | 155   | 165   | 170   | 175   | 175   | 180   | 190   |
| 开杯                              | 105   | 135   | 145   | 155   | 190   | 210   | 240   | 250   | 270   | 275   | 280   |
| 倾点, °C                          | -60   | -60   | -30   | -21   | -12   | -7    | 4     | 18    | 24    | 35    | 50    |
| 密度 (15℃), g/cm <sup>3</sup>     | 0.824 | 0.830 | 0.851 | 0.869 | 0.884 | 0.894 | 0.902 | 0.911 | 0.914 | 0.918 | 0.921 |
| 粘度指数, VI                        |       |       | 95    | 98    | 100   | 128   | 181   | 246   | 264   | 306   | 378   |
| 折射率                             | 1.461 | 1.468 | 1.474 | 1.487 | 1.490 | 1.494 | 1.498 | 1.503 | 1.504 | 1.505 | 1.508 |
| 溴价, g Br <sub>2</sub> /100g     |       |       | 40    | 27    | 20    | 16    | 12    | 8     | 6     | 4     | 3     |
| 酸值, mg KOH/g                    |       |       | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.03  | 0.03  |
| 水含量, ppm                        | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    |
| 分子量 (Mn)                        | 270   | 300   | 440   | 620   | 780   | 955   | 1250  | 2100  | 2400  | 3800  | 5800  |

的侧链数、烷基中碳原子数和结构所决定。直链烷基苯比支链烷基苯倾点低,粘度指数高,热安定性好。带  $C_{10} \sim C_{13}$  长链取代和第二或第三个碳原子上有苯环的二烷基苯是合成油的理想组分。烷基苯油的粘温性能随烷基取代基异构化程度的提高和氢不饱和度较大的烃含量的增加而变坏。茚满和萘满的烷基化衍生物的量不超过 10% (重量) 时,不会使烷基苯油的粘温性质变坏。表 30 列出了直链和支链烷基苯油与环烷基矿物油主要性能比较。表 31 列出了美国大陆油公司生产的几种烷基苯油的性能。

表 30 直链与支链烷基苯油与环烷基矿物油的性能比较

| 项 目                             | 环烷基<br>矿物油           | 支链烷基苯油              |                     | 直链烷<br>基苯油          |
|---------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                                 |                      | 高粘度                 | 低粘度                 |                     |
| 粘度, $\text{mm}^2/\text{s}$      |                      |                     |                     |                     |
| 75℃                             | 2.22                 | 8.10                | 3.33                | 2.04                |
| 40℃                             | 4.64                 | 30.70               | 8.62                | 4.22                |
| 密度(15℃), $\text{g}/\text{cm}^3$ | 0.872                | 0.870               | 0.868               | 0.861               |
| 闪点,℃                            | 132                  | 178                 | 132                 | 144                 |
| 倾点,℃                            | -27.5                | -40                 | <-50                | <-50                |
| 蒸发损失(98℃,5h),%                  | 0.38                 | 0.03                | 0.24                | 0.16                |
| 硫含量, %                          | 0.03                 | 0                   | 0                   | 0                   |
| 氧化试验(120℃,72h)                  |                      |                     |                     |                     |
| 沉淀物, % (重量)                     | 0.12                 | 0.03                | 0.02                | 0.28                |
| 总酸值, $\text{mg KOH}/\text{g}$   | 0.30                 | 7.7                 | 6.7                 | 9.9                 |
| 电性能                             |                      |                     |                     |                     |
| 体积电阻率(80℃)                      | $1.2 \times 10^{13}$ | $>1 \times 10^{15}$ | $>1 \times 10^{15}$ | $>1 \times 10^{15}$ |
| $\Omega \cdot \text{cm}$        |                      |                     |                     |                     |
| 介质损耗角正切<br>(80℃)                | 0.006                | 0.001               | 0.001               | 0.001               |
| 介电常数(80℃)                       | 2.15                 | 2.16                | 2.18                | 2.17                |
| 绝缘强度                            | 50                   | 56                  | 60                  | 61                  |
| $\text{kV}/1.5\text{mm}$        |                      |                     |                     |                     |

表 31 美国大陆石油公司生产的二烷基苯润滑油产品的性能

| 项 目                        | A 型油       | B 型油  | C 型油 | 齿轮油       |
|----------------------------|------------|-------|------|-----------|
| 用途                         | 车用内<br>燃机油 | 传动油   | 液压油  | 车用齿<br>轮油 |
| 粘度, $\text{mm}^2/\text{s}$ |            |       |      |           |
| 98.9℃                      | 6.34       | 10.19 | 3.94 | 5.15      |
| 37.8℃                      | 32.8       | 58.5  | 13.5 | 29.5      |
| -17.8℃                     | 735        | 1700  | 214  | 834       |
| -34.4℃                     | 3605       | 9341  | 943  | 4856      |
| -40℃                       | 6830       | 18484 | 1730 | 9915      |
| 粘度指数, VI                   | 161        | 175   | 156  | 114       |
| 凝固点,℃                      | -54        | -48   | -62  | -54       |
| 闪点,℃                       | 221        | 210   | 163  | 185       |
| 维克斯叶片泵磨损, $\text{mg}$      |            | 11    | 17   |           |
| 锈蚀试验(D665)                 |            | 无锈    | 无锈   |           |
| API 度                      | 28.5       | 29.1  | 31.0 | 29.1      |
| 颜色                         |            |       | 红    | 蓝-绿       |

### 3.2.4. 酯类合成油

酯类油是由有机酸和有机醇通过酯化反应所得的产品,有机酸可以是一元酸和二元酸,醇可以为一元醇、二元醇或多元醇。单元酸和单元醇的酯一般不作为润滑油使用。表 32 列出了酯的类型及其所用原料。

表 32 酯的类型及其所用原料

| 酯类型    | 酸或酸酐         | 醇                      |
|--------|--------------|------------------------|
| 双酯     | 二元酸          | 一元醇                    |
| 邻苯二甲酸酯 | 邻苯二甲酸酐       | 一元醇                    |
| 偏苯三酸酯  | 偏苯三酸酐        | 一元醇                    |
| 均苯四甲酸酯 | 均苯四甲酸酐       | 一元醇                    |
| 二庚酸酯   | $C_{10}$ 二聚酸 | 一元醇                    |
| 多元醇酯   | 一元酸          | 新戊基多元醇、三羟甲<br>基丙烷、季戊四醇 |
| 多元醇油酸酯 | 油酸           | 同上                     |

(1) 制备方法 酯类油的制备包括原料制备、酯化催化剂的选择、酯化工艺条件和粗酯后处理等工艺。酯类油最常用的工艺方法是在催化剂和脱水剂存在下酸与醇直接脱水反应生成酯。此外,也可用酸酐与醇、酰氯与醇反应、酯交换等生成酯。

酸和醇是制备各类酯的两大基本原料,可以从天然油脂中得到,也可以通过石油产品进一步加工来制备。常用的一元醇有正己醇、正庚醇、异庚醇、异辛醇、2-乙基己醇、 $C_7 \sim C_9$  混合醇、 $C_9 + C_{10}$  混合醇、异壬醇、 $C_9 \sim C_{11}$  混合醇、异癸醇和  $C_{13}$  醇。正构醇一般从天然油脂中得到,异构醇则自烷基合成法制得。多元醇是通过醇醛缩合而制得。丁醛与甲醇缩合得三羟甲基丙烷,乙醛与甲醇缩合得季戊四醇。常用的一元酸有  $C_6$ 、 $C_7$ 、 $C_9$ 、 $C_8 \sim C_{10}$  酸和油酸,可由石蜡氧化、烷基合成或动、植物油皂化、裂解、氧化制得。二元酸最常用的是己二酸、壬二酸、癸二酸和十二二酸。

对酯化来说,选择合适的催化剂是十分重要的,因为酯化的速度和深度,反应产物的后处理以及酯的性质,在某种程度上取决于所选用的催化剂。酯化一般采用酸性催化剂,固态的有:氧化锌、氧化铝、硫酸氢钠、活性炭、离子交换树脂等。液态的有:硫酸、磷酸、对甲苯磺酸、三芳基或三烷基磷酸酯、三丁基亚磷酸酯或邻苯二甲酸酯等。

酸与醇酯化时,根据所制备酯的类型不同可分为一步法或分步法。一步法即将反应的醇、酸、催化剂和脱水剂一起加入反应器中,在加热、回流下逐步分出反应生成的水,一直到出水量达到理论量为止,再平衡 2~4h,反应便完成。分步酯化法是先将新戊基多元醇同支链酸或新酸反应,生成部分酯化的酯,减压除去未反应的酸,再用直链酸酯化到反应完毕,得到新戊基多元醇酯。或先将



表 33 各种酯类油的一般性能

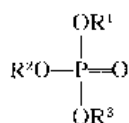
| 项 目                    | 二元酸酯    | 邻苯二甲酸酯    | 均苯四甲酸酯  | C <sub>36</sub> 二聚酸酯 | 多元醇酯    | 多元醇油酸酯  |
|------------------------|---------|-----------|---------|----------------------|---------|---------|
| 粘度, mm <sup>2</sup> /s |         |           |         |                      |         |         |
| 40℃                    | 5~46    | 29~94     | 47~366  | 13~20                | 14~35   | 46~100  |
| 100℃                   | 2~8     | 4~9       | 7~22    | 90~185               | 3~6     | 10~15   |
| 粘度指数, VI               | 90~170  | 40~90     | 60~120  | 120~150              | 120~130 | 130~180 |
| 倾点,℃                   | -70~-40 | -50~-30   | -55~-25 | -50~-5               | -60~-9  | -40~+8  |
| 闪点,℃                   | 200~260 | 200~270   | 270~300 | 240~310              | 250~310 | 220~280 |
| 热稳定性                   | 好       | 很好        | 很好      | 很好                   | 优秀      | 差       |
| 生物降解能力                 | 优秀      | 好         | 坏       | 差                    | 优秀      | 优秀      |
| 价格 (以 PAO=1 为基准)       | 0.9~2.5 | 0.75~1.25 | 1.5~2.0 | 1~2                  | 2~2.5   | 0.9~1.5 |

二元酸和二元醇反应生成半酯,然后用一元酸或一元醇同半酯反应,制备高粘度复酯。粗酯需经过中和、水洗、减压除去轻组分,才能得到性能优良的酯类基础油。

(2) 性能 酯类油是一类性能全面优良的合成油。它与矿物油相比,具有优良的粘温性能、低温性能、高的粘度指数和低的挥发性。加入氧化抑制剂后,有较好的氧化和热稳定性,具有较宽的使用温度范围。它与矿物油和大多数合成油有无限的相容性。有较好的耐磨损性、耐擦伤性和摩擦特性,无毒,大多数酯类油都可以生物降解,在合成油中成本适中,因而得到广泛的应用。酯类油的缺点是水解稳定性差,与油漆类不相容,与一般的丁腈胶、天然胶不相容,只与氟橡胶、聚四氟乙烯及甲基硅橡胶材料相容。此外,酯类油一般只能调制粘度较低等级的油品。表 33 列出了酯类油的一般性能。

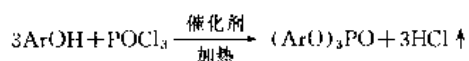
### 3.2.5. 磷酸酯合成油

磷酸酯分为正磷酸酯和亚磷酸酯,正磷酸酯又可分为伯、仲、叔磷酸酯。只有叔正磷酸酯作为合成润滑油使用,伯、仲正磷酸酯和亚磷酸酯仅作为润滑油添加剂使用。叔磷酸酯的结构具有下列通式:



式中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 可为烷基或芳基,因此,又可分为三烷基磷酸酯、三芳基磷酸酯和烷基芳基磷酸酯,它们均可作为合成油的主要组分。

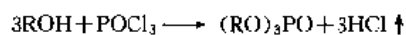
(1) 制备方法 工业上最常用的制备三芳基磷酸酯的方法是在催化剂存在下用三氯氧磷与酚直接反应,反应温度在 200℃ 以上,催化剂可用无水氯化镁或三氯化铝,反应时应采用减压方法把反应中产生的盐酸气除去。



不同取代的三芳基磷酸酯是以混合酚与三氯氧磷为原料,采用一步法或分步法制取。分步反应时,可先将难

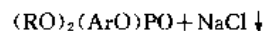
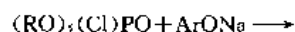
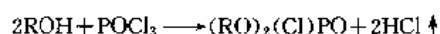
反应的酚与三氯氧磷中第一氯反应,再用易反应的酚,或制成酚钠,与第二、第三氯反应。

三烷基磷酸酯由醇与三氯氧磷直接反应制取:



反应条件基本上与制备三芳基磷酸酯类同,但反应温度较低。其次,由于反应产物的盐酸气会与原料醇反应生成水,而三氯化磷遇水又会分解,因此,反应时一方面醇要过量,另一方面应尽可能快地除去生成的氯化氢气体。

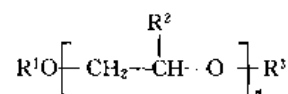
烷基芳基磷酸酯的制备,无论是一烷基二芳基磷酸酯,还是一芳基二烷基磷酸酯,都可采用相应的醇与酚分步反应制得。一般采用第一步先用三氯氧磷与醇反应,然后将烷基取代的酸性磷酸酯再与酚钠反应制取烷基芳基取代的磷酸酯。



(2) 性能 磷酸酯具有优良的耐燃性和良好的润滑性,其氧化安定性比矿物油好,热安定性在中、低温下较好,但在高温下会发生分解。对橡胶、塑料,涂料及油漆有特殊的要求。某些磷酸酯会具有一定的毒性。大多数磷酸酯可生物降解。磷酸酯的性能取决于酯的取代基团和分子量的大小。一般三烷基磷酸酯随分子量增加,可以由水溶性液体到完全不溶于水的液体及低凝点固体。而三芳基磷酸酯一般为粘稠液体,在许多情况下呈固体。芳基磷酸酯的密度一般都超过 1g/cm<sup>3</sup>。表 34 列出了主要磷酸酯的性能。

### 3.2.6. 聚亚烷基醚合成油

聚亚烷基醚合成油亦称聚醚,由环氧乙烷、环氧丙烷等亚烷基环氧化物聚合得到了齐聚物。其结构式可为:



式中  $n = 2 \sim 500$ 。

表 34 一些磷酸酯的主要物理性质

| 磷酸酯                   | 密度, g/cm <sup>3</sup><br>25℃ (20℃) | 粘度, mm <sup>2</sup> /s |      | 粘度<br>指数 | 倾点<br>℃ | 闪点<br>℃ | 燃点<br>℃ | 自燃点<br>℃ |
|-----------------------|------------------------------------|------------------------|------|----------|---------|---------|---------|----------|
|                       |                                    | 38℃                    | 99℃  |          |         |         |         |          |
| 三正丁基磷酸酯               | (0.980)                            | 2.68                   | 1.09 | 118      | <-70    | 146~150 | 179     | 388      |
| 三正辛基磷酸酯               | 0.915                              | 8.48                   | 2.56 | 148      | -1      |         |         |          |
| 三(2-乙基己基)磷酸酯          | 0.926                              | 7.98                   | 2.23 | 94       | -70     | 190     | 238     | 370      |
| 三丁氧基乙基磷酸酯             | (1.020)                            | 7.12                   | 2.13 | 109      | <-70    | 224     | 252     | 260      |
| 1-(2-乙基己基)苯基磷酸酯       |                                    | 8.66                   | 2.25 | 67       |         |         |         |          |
| 甲苯基二苯基磷酸酯             | 1.205                              | 17.5                   | 3.25 | 28       | -34     |         |         |          |
| 三(3-异丙基苯基)磷酸酯         |                                    | 42.7                   | 5.53 | 59       |         |         |         |          |
| 三(4-异丙基苯基)磷酸酯         |                                    | 53.6                   | 6.14 | 50       |         |         |         |          |
| 三甲酚磷酸酯                | 1.161                              | 38.3                   | 4.48 | -12      | -28     | 240~254 | 338~346 | 600      |
| IPPP/22 <sup>①</sup>  |                                    | 18.9                   | 3.4  | 40       | -30     |         |         |          |
| IPPI <sup>2</sup> /32 | (1.164)                            | 31.3                   | 4.4  | 20       | -27     | 240~257 | 330     | 543      |
| IPPP/46               | (1.136)                            | 45.3                   | 5.3  | 14       | -18     | 245~252 | 327     | 500      |
| IPPP/68               | (1.090)                            | 77.9                   | 6.3  | <0       | -11     |         |         |          |
| IPPP/100              |                                    | 11.5                   | 7.0  | <0       | -5      | 252~268 | 335     | 515      |
| TBPP/32 <sup>②</sup>  | 1.160                              | 35                     | 4.8  | 25       | -10     | 235     | 351     | 546      |
| TBPP/46               | 1.130                              | 47                     | 5.8  | 25       | 0       | 252     | 332     | 535      |
| TBPP/68               | 1.125                              | 62                     | 7.0  | 25       | 5       |         |         |          |
| TBPP/100              | 1.120                              | 105                    | 8.7  | 25       | 20      | 251     | 363     |          |

① IPPP 为异丙基苯基磷酸酯, 牌号分 22、32、46、68、100(异丙基苯含量不同, 粘度不同)。

② TBPP 为叔丁基苯基磷酸酯, 牌号分 32、46、68、100(叔丁基苯含量不同, 粘度不同)。

当  $R^2=H$  时, 称为聚乙二醇醚;  $R^2=CH_3$  时, 称为聚异丙二醇醚;  $R^1, R^3$  为  $H$  时, 称为聚乙二醇或聚异丙二醇;  $R^1$  和  $R^3$  一个为  $H$ , 另一个为烷基时称为单醚;  $R^1$  和  $R^3$  均为烷基时称为双醚。

(1) 制备方法 制备聚醚的基本原料为环氧乙烷和环氧丙烷, 而环氧乙烷与环氧丙烷主要是从轻油裂解获得的乙烯、丙烯经氧化所得。制备聚醚的方法有 3 种。

a. 乙二醇、异丙二醇脱水 例如两个分子乙二醇脱水可得到二缩乙二醇, 在脱水时加入一元醇, 便可得到单醚和双醚。以此类推, 可得到三聚体、四聚体等。

b. 乙二醇、异丙二醇与环氧乙烷、环氧丙烷缩合 通过缩合可以将醚链不断加长至所需分子量。

c. 环氧乙烷与环氧丙烷直接聚合 是目前工业上最常用的方法, 得到高分子量聚醚。由环氧乙烷、环氧丙烷或两者混合物同含羟基的“引发剂”加成聚合而得。聚合反应的持续时间由催化剂的数量决定, 不同聚合度则由催化剂的类型、聚合温度和加料方式所决定。如果引发剂是一元醇, 则聚合物是单醚; 用水或二醇作引发剂就得聚二醇; 双醚可以从单醚或二醇进一步醚化而制得。用聚二醇与二元酸反应可得到聚酯。

(2) 性能 聚醚合成油与矿物油相比有下列优点: 能生产出所希望的全部粘度等级, 可通过聚合度调节分子量来达到, 无支链的聚合物分子量可达 1500; 具有粘

度指数高、粘温性能好、倾点低和良好的低温流动性; 含抑制剂的产品具有非常好的氧化稳定性, 在高温下分解, 不易生成沉淀物和积炭; 剪切稳定性好, 润滑性好, 高载荷能力, 良好的抗擦伤性和耐磨性; 对金属、橡胶、塑料的侵蚀性和浸透性小; 在钢与磷青铜摩擦副时有良好的摩擦特性; 无毒, 能生物降解。但聚醚具有与矿物油、酯类及合成烃不相容, 某些添加剂不易溶解、粘压性能不如矿物油、只在水溶液中阻燃及与某些密封材料不配伍等缺点。随着结构和分子量的变化, 聚醚对水的溶解度差别很大, 可从完全不溶于水到与水任意比例互溶。聚醚分子量的增加和环氧烷中烷链的增加都会降低在水中的溶解度。例如环氧丙烷的均聚物不溶于水, 但环氧乙烷与环氧丙烷的无规共聚物在环氧乙烷的量超过 25% 时就可溶于水了。环氧乙烷的比例愈高, 水溶性也愈好。聚醚端基的羟基被烷基醚或酯基取代, 会降低在水中的溶解性。值得注意的是聚醚在水中的溶解度是随温度的升高而降低的。聚醚的水溶性可用浊点来判断, 浊点是加水溶液的温度升高到出现分层时的温度。浊点在 20℃ 以下的油, 在常温下是不溶于水的, 浊点在 100℃ 以上的油, 可完全溶于水。表 35 列出了一些聚醚的物理性质。

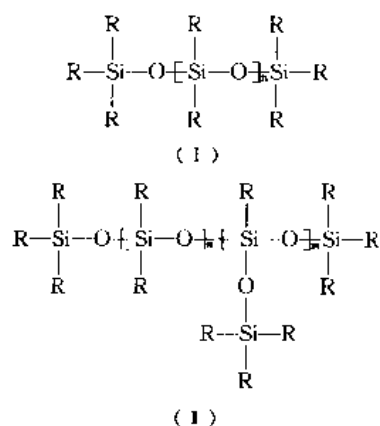
### 3.2.7. 硅油

硅油是聚有机硅氧烷液体, 它的化学结构有下列

表 35 一些聚醚的物理性质

| 分子量                   | 40℃粘度<br>mm <sup>2</sup> /s | ISO<br>粘度级 | 粘度指数 | 倾点<br>℃ | 密度<br>(20℃)<br>g/ml | 闪点<br>(闭杯)<br>℃ |
|-----------------------|-----------------------------|------------|------|---------|---------------------|-----------------|
| 聚异丙二醇单丁醚              |                             |            |      |         |                     |                 |
| 340                   | 10.9                        | 10         | 83   | -56     | 0.960               | 152             |
| 640                   | 25.6                        |            | 161  | -48     | 0.981               | 166             |
| 740                   | 32.6                        | 32         | 169  | -46     | 0.983               | 143             |
| 1020                  | 56.65                       |            | 184  | -40     | 0.989               | 171             |
| 1240                  | 76.4                        |            | 190  | -37     | 0.994               | 171             |
| 1420                  | 104.0                       | 100        | 196  | -34     | 0.997               | 171             |
| 1550                  | 124.0                       |            | 200  | -32     | 1.000               | 171             |
| 2080                  | 227.0                       | 220        | 214  | -29     | 1.002               | 174             |
| 2490                  | 338.0                       | 320        | 219  | -23     | 1.002               | 177             |
| 50:50 环氧乙烷: 环氧丙烷, 单丁醚 |                             |            |      |         |                     |                 |
| 270                   | 8.33                        |            | 97   | -65     | 0.971               | 76              |
| 520                   | 19.1                        |            | 165  | -51     | 1.023               | 113             |
| 750                   | 33.8                        | 32         | 197  | -43     | 1.031               | 174             |
| 970                   | 52.0                        |            | 212  | -40     | 1.033               | 177             |
| 1230                  | 80.0                        |            | 220  | -38     | 1.049               | 177             |
| 1590                  | 132.0                       | 160        | 230  | -34     | 1.051               | 171             |
| 2660                  | 398.0                       |            | 254  | -32     | 1.062               | 177             |
| 3380                  | 700.0                       | 680        | 269  | -29     | 1.062               | 182             |
| 3930                  | 1015.0                      | 1000       | 281  | -29     | 1.063               | 182             |
| 75:25 环氧乙烷: 环氧丙烷, 二醇  |                             |            |      |         |                     |                 |
| 980                   | 90.9                        | 100        | 184  | -15     | 1.097               | 188             |
| 2470                  | 282.0                       | 320        | 207  | 4       | 1.096               | 219             |
| 6950                  | 1800                        |            | 282  | 4       | 1.094               | 177             |
| 1500                  | 17850                       |            | 414  | 4       | 1.097               | 191             |

通式:

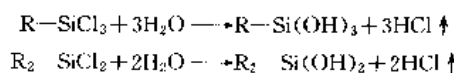


式中R基团可以为H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 苯基, 氯苯基等。

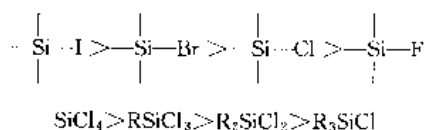
由于R基团的不同, 通常可分为甲基硅油、乙基硅油、甲基苯基硅油及甲基氯苯基硅油。

(1) 制备方法 制备硅油分为3个阶段: a. 制备硅油的原料——有机硅单体, 主要是有机氯硅烷的制备及提纯; b. 有机氯硅烷的水解及缩合, 由此得到聚硅氧烷液体; c. 聚硅氧烷链的重分配, 即平衡过程。有机硅单

体是有机基团与硅原子相连而形成具有硅-碳链的单体, 它有几千种, 但具有工业价值并投入生产的仅数十种。常用的单体有二甲基二氯硅烷(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, 约占整个单体生产的50%, 苯基单体占20%, 其他还有乙基、氯苯基、含氟、含氯的硅烷。有机硅单体的制备方法有直接合成法、有机金属法、加成法及高温热缩合法4种。不管用哪一种方法所制得的硅单体, 经精馏后, 均要进行水解缩合, 才能得到聚硅氧烷。硅单体水解时首先得到硅醇, 例如:



碳原子上卤素的水解反应随着卤素的不同和取代基数目的不同而活性不同, 一般规律为:



硅醇是很不稳定的, 极易脱水发生缩合反应。二甲基二氯硅烷完全水解时, 一般得到聚硅氧烷的混合物, 包括环状的和线型的各占一半。环状的聚硅氧烷有六甲基环三硅氧烷(D<sub>3</sub>)和八甲基环四氧烷(D<sub>4</sub>)等。线型的是两端带羟基的直链聚硅氧烷。由水解得到的硅氧烷分子, 无论是环状的还是线型的, 其分子量都不大, 并且分布很不均匀, 一般在250~1000之间。另外, 它很不稳定, 在放置过程中会自行缩合。为了使产品稳定, 并使分子量增大和分布在一个较窄的范围, 必须将水解缩合的产物进行分子重排, 又称“平衡”。平衡过程是在加热或催化剂存在下, 使硅氧烷中的Si-O键不断打断和再生成, 直到系统达到热力学上最稳定的平衡状态为止。此时, 环状硅氧烷可以开环聚合, 低分子的可以聚合成高分子。由于聚合度不同, 及线状和网状结构不同, 可得到由低粘度到高粘度的液体、树脂及弹性体。

(2) 性能 硅油的性能取决于硅油的分子结构和分子量、有机基团类型及数量和支链的位置及长短。最常用的硅油为甲基硅油、乙基硅油、甲基苯基硅油和甲基氯苯基硅油。各类硅油具有下列特性: 在宽温度范围内粘度变化小, 凝点低, 粘度指数高, 硅油是各类合成油中具有最好粘温特性的油品; 硅油的闪点高, 挥发度低, 即使是低粘度的油品亦具有较低的挥发度; 具有较高的热氧化稳定性, 甲基硅油的热分解温度达316℃, 甲基苯基硅油的热分解温度为318~371℃, 低氯苯基硅油的热分解温度达318℃。甲基硅油的表面张力较低, 广泛用作抗泡剂。甲基硅油还具有好的电气性能, 介电常数高, 在25℃、50赫兹下介电常数为2.60~2.75; 绝缘强度高, 为35kV/2.5mm。此外, 硅油具有高的化学稳定性, 与密封材料、塑料和漆类相容; 不溶于水, 耐腐蚀性与水解稳定性和矿

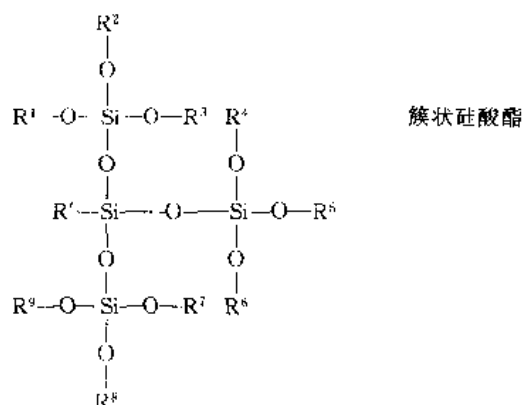
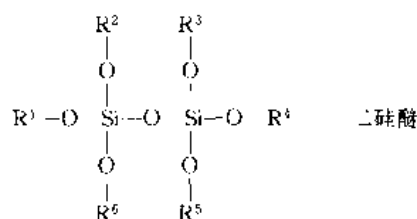
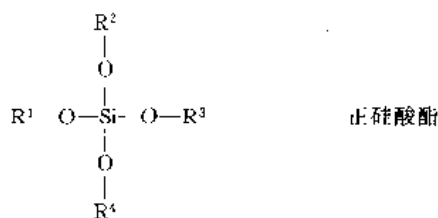
物油相当;可用于许多粘度等级。但硅油在钢对钢摩擦副作用时润滑性差,与矿物油、合成烃类、酯类、多苯基醚及全氟烷基醚不相容,且成本较高。表 36 列出了不同类型硅油的主要物理性质。

表 36 不同类型硅油的主要物理性质

| 名 称     | 粘度, mm <sup>2</sup> /s |       |       |      | 凝固点<br>℃ | 闪点<br>℃ | 密度<br>g/cm <sup>3</sup> |
|---------|------------------------|-------|-------|------|----------|---------|-------------------------|
|         | 98.9℃                  | 37.8℃ | -40℃  | -50℃ |          |         |                         |
| 甲基硅油    | 17                     | 40    |       | 500  | -54      | 315     | 0.964                   |
| 甲基苯基硅油  | 20.7                   | 95.4  | 60000 |      | -52      | 316     | 1.070                   |
| 甲基氯苯基硅油 | 16                     | 40    |       | 800  | -73      | 302     | 1.030                   |

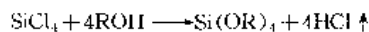
### 3.2.8. 硅酸酯合成油

硅酸酯按其结构可分为:正硅酸酯、二硅醚和簇状硅酸酯,其结构如下:

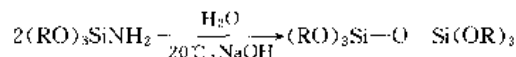
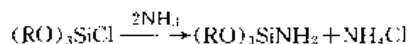
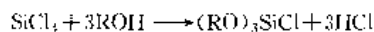


式中 R<sup>1</sup>~R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 代表有机基团,这些基团可以是烷基、芳基或被氯、硝基、氟、烷氧基取代的烷基或芳基等基团,它们可以是同一或不同的有机基团。

(1) 制备方法 硅酸酯的制备工艺大多数是成熟的工艺,但改进工作一直在不断进行。正硅酸酯采用经典的四氯化硅与醇或酚直接反应而得:

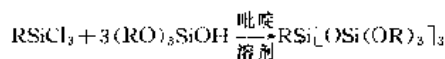
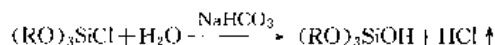


二硅醚通常是分步制备,先将四氯化硅与醇反应得到三烷氧基硅烷,再通入氨气并水解得到二硅醚。



中国于 60 年代研究出用三氯化铁作催化剂制备二硅醚的新工艺。70 年代又研究成一步法合成二硅醚的新工艺。

簇状硅酸酯一般采用分步法制得。



(2) 性能 硅酸酯的物理化学性质主要是由连接在硅酸酯结构上的有机基团所决定,但某些性质也直接来源于 Si-O-C 键的存在。硅酸酯具有优良的粘度和粘温特性,粘度指数高,二硅醚比正硅酸酯的粘温性更好,而簇状硅酸酯则具有更高的粘度与更优良的粘温性能。硅酸酯的凝固点一般都很低,挥发度较低,闪点和燃点比较高。硅酸酯的氧化安定性一般与烃类油相当,但比较容易用加抗氧剂的方法来提高。高热稳定性是硅酸酯的突出优点,一般都能耐 300℃ 以上,四苯基正硅酸酯的热分解温度高达 451℃。硅酸酯是一种很好的溶剂,它会在高温下与塑料及橡胶发生作用,把其中的增塑剂溶解出来。硅酸酯的水解安定性差是其最大的缺点,它比二元酸酯和磷酸酯更易水解,但二硅醚比正硅酸酯的水解安定性要好得多。为了改善硅酸酯的水解稳定性,把 Si-R 基引入硅酸酯中会提高水解稳定性,簇状硅酸酯的水解安定性有明显改善。它不但具有优良的水解安定性,而且还保留了线状硅酸酯良好的低温性能,高的粘度指数,高的闪点及低的蒸发损失,是一种极有希望的润滑剂。表 37 列出了一些硅酸酯的物理化学性质。

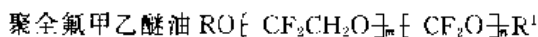
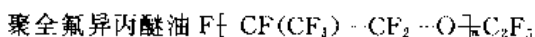
### 3.2.9. 含氟润滑油

含氟润滑油可分为 3 类,其分子式如下:

(1) 全氟碳油 C<sub>n</sub>F<sub>2n+2</sub>, n=6~20。

(2) 氟氯碳油 R(CF<sub>2</sub>CClF)<sub>n</sub>R<sup>1</sup>, R, R<sup>1</sup> 为 CF<sub>3</sub> 或 CClF<sub>2</sub>。

(3) 聚全氟醚油。



式中 R, R<sup>1</sup> 为 CF<sub>3</sub> 或 C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>。

表 37 某些硅酸酯的物化性能

| 名 称                                                                                        | 分子<br>量 | 粘度, mm <sup>2</sup> /s |        |       | 粘度<br>指数 | 凝固<br>点, °C | 闪点<br>°C |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------|--------|-------|----------|-------------|----------|
|                                                                                            |         | 98.9°C                 | 37.8°C | -40°C |          |             |          |
| 正硅酸酯                                                                                       |         |                        |        |       |          |             |          |
| 正丁基                                                                                        | 320     | 1.04                   | 1.85   | 12.4  | 233      |             | 79       |
| 正己基                                                                                        | 432     | 1.59                   | 3.78   | 57.8  | 195      |             | 179      |
| 2-乙基丁基                                                                                     | 432     | 1.67                   | 4.04   | 67.0  |          | -65         | 163      |
| 2-乙基己基                                                                                     | 544     | 2.36                   | 6.83   | 316   | 175      |             | 199      |
| 二硅醚                                                                                        |         |                        |        |       |          |             |          |
| 六正丁氧基                                                                                      | 510     | 1.43                   | 3.70   |       | 189      |             |          |
| 六(2-乙基丁氧基)                                                                                 | 678     | 3.41                   | 9.40   | 204   | 319      | <-65        | 199      |
| 六(2-乙基己氧基)                                                                                 | 996     | 4.08                   | 13.2   | 376   | 230      | <-60        | 238      |
| 簇状硅酸酯                                                                                      |         |                        |        |       |          |             |          |
| (Y) <sub>3</sub> SiH                                                                       | 818     | 8.02                   | 26.10  | 544.8 | 324      | <-79        | 193      |
| (Y) <sub>3</sub> SiCH <sub>3</sub>                                                         | 832     | 10.52                  | 39.03  | 1072  | 288      | <-79        | 204      |
| (Y) <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                                           | 846     | 12.33                  | 45.21  | 固体    | 296      | >-40        |          |
| [CH <sub>3</sub> Si(Y) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub>                                        | 1198    | 8.06                   | 25.48  |       | 339      | <-40        | 216      |
| (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )                                                         |         |                        |        |       |          |             |          |
| [CH <sub>3</sub> Si(Y) <sub>2</sub> O] <sub>2</sub> -<br>Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 1228    | 12.98                  | 45.52  | 1321  | 312      | <-68        | 221      |

注: (Y) 为  $[-O-Si(O-sec-C_4H_9)_{2.5}]_n$ 。

(1) 制备方法 全氟碳油是以石油馏分为原料, 经间接或直接氟化, 使烃类中的氢被氟取代而获得的几乎不含氢的一类油品。生产全氟碳油主要有两种方法: 催化氟化法是以镀银铜丝在氟气作用下转变为二氟化银作催化剂, 烃类氟化在 200~300°C 下进行, 由于反应温度难控制和消耗大量贵金属, 因而只在实验室应用; 金属氟化法是以三氟化钴或锰化氟化剂, 氟化在 150~400°C 下进行, 三氟化钴还原成二氟化钴, 通入氟气后再生并继续使用。

氟碳油的制备可以用聚三氟氯乙烯粉为原料, 进行催化裂解得到低分子油品。或以三氟氯乙烯单体为原料, 在引发剂存在下热聚, 再经元素氟稳定而制得。

聚全氟醚油以全氟烯烃单体为原料, 在紫外光线作用下通入纯氧, 或在碱金属氟化物催化剂作用下得到。例如聚全氟丙醚是以全氟丙烯为原料, 在紫外光照射下进行氧化聚合, 反应一般在 -40~-60°C 低温下进行, 在紫外光照射下向反应器中连续通入一定量氧气, 此时全氟丙烯进行氧化聚合生成聚全氟丙醚粗油, 再经过氟化去掉酰氟端基, 使之变成稳定的聚全氟丙醚产品。

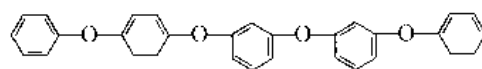
(2) 性能 全氟碳油是无色无味液体, 重馏分是松香状物质。其密度为相应烃的 2 倍多, 分子量大于相应烃的 2.5~4 倍, 凝固点较高。氟碳油的轻、中馏分是无色液体, 其密度比全氟碳油稍小, 但仍接近于 2, 凝固点稍高, 粘温性比全氟碳油好。聚全氟醚油是无色液体, 密度为 1.8~1.9g/cm<sup>3</sup>, 它的凝固点比全氟碳和氟碳油低, 粘温性好, 聚全氟甲乙醚的粘温性能与三羟甲基丙烷

酯相近, 而凝固点则更低。

氟油具有极好的热氧化稳定性和化学安定性。全氟碳油和氟碳油的热分解温度在 300°C 以上, 在 200°C 下长期工作不变质。聚全氟醚油的热分解温度在 400°C 以上。氟油的优良的化学安定性是矿油及其他合成油所不及的。在 100°C 以下, 氟油与浓的无机酸、王水、红色发烟硝酸、铬酸洗液、高锰酸钾溶液、碱液、过氧化氢、氟气、氯气、肼类燃料等接触都不起作用。氟油在空气中不燃烧, 对氧有极高的稳定性。聚全氟醚油在氧气中加热到 300°C 也不发生燃烧和爆炸。氟油比矿物油有较好的润滑性。聚全氟醚油在 175°C 下的最大无卡咬负荷高达 1177N (120kgf)。在许多常用溶剂中, 氟油具有不溶解的特性。全氟碳油不溶于水、甲醇、乙醇、丙酮、四氯化碳、氯仿和烃类等有机溶剂。氟油可溶于三氟三氯乙烷和氟里昂溶剂中。氟油的缺点是与矿物油及其他合成油不互溶; 常用的添加剂溶解性差, 表明张力低, 润湿性差; 在较高温度下会生成有毒的气体, 且成本很高。氟油是国防军工不可缺少的专用润滑材料。

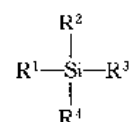
### 3.2.10. 其他合成油

(1) 聚苯醚 聚苯醚是以碱金属酚盐与卤代苯为原料, 在有铜催化剂的条件下进行缩合而得。为了表征聚苯醚的许多变体的一些性质, 在美国采用了一些缩写的式子, 它代表了聚苯醚取代基位次、苯环数以及醚氧原子数。例如, pmm5P4E 代表一个对位两个邻位的五苯醚, 即:



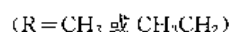
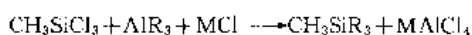
聚苯醚的熔点较高, 邻位与对位取代醚的熔点最高, 间位取代醚的熔点低, 可作为合成润滑油应用。聚苯醚的粘温性非常好。在挥发度方面对位取代醚最低, 邻位取代醚最高, 而在闪点与燃点方面则相反。聚苯醚的自燃点在 550~590°C 之间。聚苯醚在接触一般密封材料时能使之溶胀。聚苯醚的氧化稳定性高于一般合成油, 其热分解温度一般都在 400°C 以上。聚苯醚的最大优点是抗辐射能力强。一般能耐 50kJ/g。聚苯醚制备困难, 反应时毒性大和成本高是其最大的缺点。

(2) 硅烷 硅烷实际上是一种具有不对称结构的四取代硅烷类化合物, 其结构式为:



式中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 为不同碳数的烷链。

硅可由不同金属的有机化合物制备, 常用的有机金属化合物为 Mg、Li、Zn 和 Al 的化合物, 例如:

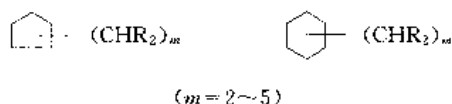


硅烷具有低的倾点、低温流动性好、高的热稳定性、高的粘度指数和高的闪点。表 38 列出了相同烷链的硅烷与烷烃熔点的比较结果。

表 38 硅烷与烷烃熔点的比较

| 烷 烃                          | 熔点<br>℃ | 硅 烷                           | 熔点<br>℃ |
|------------------------------|---------|-------------------------------|---------|
| $(CH_3)_4C$                  | -16     | $(CH_3)_4Si$                  | -95     |
| $(CH_3CH_2)_4C$              | -31     | $(CH_3CH_2)_4Si$              | -69     |
| $(n-C_3H_7)_4C$              | -26     | $(n-C_3H_7)_4Si$              | -46     |
| $(n-C_4H_9)_4C$              | -6      | $(n-C_4H_9)_4Si$              | -46     |
| $(n-C_4H_9)_3C(CH_2CH_3)$    | 66      | $(n-C_4H_9)_3Si(CH_2CH_3)$    | -91     |
| $(n-C_4H_9)_3C(n-C_6H_{13})$ | -54     | $(n-C_4H_9)_3Si(n-C_6H_{13})$ | -72     |

(3) 合成环烷烃油 合成环烷烃油有烷基化环戊烷和环己烷，它们具有下列结构：



烷基化环戊烷可由环戊烯同卤代烷或醇在催化剂下进行烷基化，然后再饱和环上的双键得烷基环戊烷。烷基环己烯则由烷基苯加氢而制得。

烷基环戊烷和环己烷的性能与烷链的结构及数量有密切的关系。表 39 列出了某些性能优良的合成环烷烃化合物。

表 39 某些烷基环戊烷和环己烷的性能

| 名 称            | 烷链<br>数 | C 数 | 100℃<br>运动<br>粘度<br>mm <sup>2</sup> /s | 粘度<br>指数<br>VI | -30℃<br>动力<br>粘度<br>mPa·s | 倾点<br>℃ |
|----------------|---------|-----|----------------------------------------|----------------|---------------------------|---------|
| 烷基环戊烷          |         |     |                                        |                |                           |         |
| 正辛基环戊烷         | 2       | 21  | 2.18                                   | 158            |                           | -24     |
| 正辛基环戊烷         | 3       | 29  | 3.68                                   | 124            | 700                       | <-57    |
| 正辛基环戊烷         | 4       | 37  | 5.99                                   | 125            | 3700                      | <-57    |
| 正癸基环戊烷         | 4       | 45  | 7.99                                   | 143            | 4500                      | <-60    |
| 2-辛基十二烷基环戊烷    | 2, 3    | 62  | 14.56                                  | 137            | 20500                     | -57     |
| 烷基环己烷          |         |     |                                        |                |                           |         |
| 4-甲基-8-壬基癸基环己烷 | 1       | 26  | 3.51                                   | 91             |                           | <-57    |
| (无规)双十三烷基环己烷   | 2       | 32  | 6.46                                   | 102            |                           | -51     |

### 3.3. 应 用

合成润滑油除作为航空、宇航及原子能工业等国防军工所必需的润滑材料外，已大量推广应用于交通、冶金、发电和金属加工等许多民用工业。除聚  $\alpha$ -烯烃油与有机酯类油具有全面优良性能，适用于各种类型润滑剂外，其他类型合成油各有其特性，因此，适用范围亦不同。

#### 3.3.1. 主要用途

(1) 酯类油 主要用于高温航空润滑油，高、低温仪表油，车用多级内燃机油（寒区、严寒区，节能油），多级齿轮油，自动传动液，空气压缩机油，透平油，燃气轮机油，润滑脂，刹车油，冷却液，扩散泵油，武器油，航空发动机封存油，纺织热定型机油。

(2) 聚  $\alpha$ -烯烃油 主要用于车用多级内燃机油（寒区、严寒区，节能油），航空液压油，工业液压油（寒区用），空气压缩机油，电器绝缘油，造纸机油，燃气轮机油，冷冻机油，高温循环油，数控机床用油，食品、纺织机械白油，医用、化妆白油，透平油，压缩机油，润滑脂。

(3) 烷基苯油 寒区车用内燃机油，齿轮油，工程液压油，透平、压缩机油，冷冻机油，润滑脂。

(4) 聚亚烷基醚 用于汽车刹车油，液压油（船用和导弹液压油，水-乙二醇阻燃液），冷冻机油，金属加工淬火液和切削液，高温轴承、齿轮润滑油，纺织热定型机油，齿轮油，织物和橡胶脱模剂，导热油，真空泵油，建筑机械油。

(5) 磷酸酯 主要用于航空耐燃液压油，冶金、压铸、采煤、发电工业耐燃液压油，压缩机油。

(6) 硅油 用于仪表油，陀螺液，阻尼液，减震液，航空液压油，扩散泵油，刹车油，润滑脂，消泡剂，脱模剂，浸渍料，热载体，精密机床油，防水涂层，纺织油剂。

(7) 硅酸酯 用于高温航空液压油，高温热载体，武器用油，电子冷却液。

(8) 含氟油 主要用于原子能工业配套油品，氧压缩机油，液氧泵油，陀螺液，真空泵油，回旋加速器用油，液压油，检漏液，仪表隔离液，清洗剂。

(9) 聚苯醚 抗辐射油，高温液压油，高温润滑油，电器绝缘油，高温润滑脂。

(10) 合成环烷烃 高牵引系数油，无级变速器油。

(11) 聚丁烯油 用于二冲程发动机油，压缩机油，工业齿轮油，液压油，金属加工用油，润滑脂，钢丝绳润滑剂。

#### 3.3.2. 适用范围

表 40 列出了各类合成油的适用范围，评分标准为：优、良、中、差。

表 40 各类合成油的适用范围

| 油 名     | 聚 $\alpha$ -<br>烯烃 | 有机<br>酯类 | 烷基<br>苯 | 聚亚烷<br>基醚 | 磷酸酯 | 矿物油 |
|---------|--------------------|----------|---------|-----------|-----|-----|
| 齿轮油     | 优                  | 良        | 良       | 中         |     | 优~良 |
| 液压油     | 优~良                | 良        | 良       | 良         | 优~良 | 优~良 |
| 润滑脂     | 优                  | 优~良      | 良       |           |     | 良   |
| 车用内燃机油  | 优                  | 优~良      | 良       |           |     | 优~良 |
| 涡轮、压缩机油 | 优                  | 优        | 良       | 中         | 良   | 良   |
| 喷气发动机油  |                    | 优        |         |           |     |     |
| 耐燃油     | 良                  | 良        | 差       | 良         | 优   | 差   |
| 水乳液     | 中                  | 差        | 差       | 优         | 差   | 中   |
| 电器用油    | 优~良                |          |         |           |     | 良   |

#### 4. 固体润滑剂

为防止与保护表面在作相对运动时引起损伤及减少其摩擦和磨损,在表面上使用的粉末状或薄膜状固体称为固体润滑剂。

固体润滑剂是一种特殊的润滑剂,航空工业、空间技术的发展,要求在更苛刻的条件下,如高温、高真空、超低温、高速、强辐射等使用润滑剂。当超过润滑油和润滑脂的使用极限时,必须选用新的润滑剂——固体润滑剂。正确应用固体润滑剂,可以节约人力、材料、能源,能提高产品的质量,保持特殊工况条件下机器的正常运转,提高机械设备使用的安全系数,延长机器的使用寿命,为机械设备实现大型化、微型化、高速运转、自动控制创造有利的条件,还能为改进已有设备,实现新工艺、新技术、应用新材料以及为机械零件设计的改革提供很大的方便。

固体润滑剂分为层状固体润滑剂、非层状无机物、金属薄膜、塑料、化学生成膜、化学合成膜等,如表 41 所示<sup>[63]</sup>。

表 41 各种固体润滑剂

| 类 别     | 名 称                                                                                                    |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 层状固体润滑剂 | 硫化物 如 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{ZrS}_2$ 、 $\text{VS}_2$                                                  |
|         | 硒化物                                                                                                    |
|         | 碲化物                                                                                                    |
|         | 卤化物                                                                                                    |
|         | 氟化物 如 $[\text{CFX}]$ 。                                                                                 |
|         | 氮化物 如 BN                                                                                               |
|         | 氧化物 如云母                                                                                                |
|         | 单体 如石墨                                                                                                 |
|         | 有机化合物                                                                                                  |
| 非层状无机物  | 硫化物 如 $\text{PbS}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{CdS}$                                                       |
|         | 碲化物 如 $\text{PbTe}$                                                                                    |
|         | 氟化物 如 $\text{NaF}$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{YF}_3$ |

续表

| 类 别    | 名 称                                                                                                               |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 非层状无机物 | 陶瓷 如 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、玻璃, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>超硬合金 |
| 金属薄膜   |                                                                                                                   |
| 塑料     | 如聚四氟乙烯,聚酰胺,聚甲醛,聚乙烯,尼龙,环氧塑料,酚醛,聚酰亚胺,硅塑料                                                                            |
| 化学生成膜  | 如磷酸盐膜                                                                                                             |
| 化学合成膜  | 如在镀钼的金属表面上通以硫蒸气,生成 $\text{MoS}_2$ 膜                                                                               |

##### 4.1. 石 墨

石墨具有稳定的、明显的层状六方晶体结构,是碳晶体的变形体。在晶体结构中,同一平面层内,每个碳原子与相邻的 3 个碳原子以互为  $120^\circ$  角相联结,而且碳原子之间是以牢固的共价键相连,碳原子之间的距离为  $0.142\text{nm}$ 。层与层之间的碳原子是由较弱的分子间吸引力相联结,层与层之间的距离为  $0.341\text{nm}$ 。在摩擦过程中,因平面层与平面层之间的结合键能低,容易滑移。而平面层内的碳原子之间结合键能较强,在层间产生滑移时,平面层却不会发生崩溃。因此,石墨具有优良的润滑性。

石墨的摩擦特性与环境气氛有很大的关系,如石墨在真空条件下的摩擦系数比大气环境下的高两倍以上,真空下的磨损比大气下差不多要高 1000 倍。但是,石墨凝聚了水蒸气或吸附了其他气体后会使摩擦降低。这是由于石墨能在金属表面上形成牢固的转移膜,气体进入石墨晶体后,降低了层的剪切强度,更容易滑移,因而增加了石墨的润滑性<sup>[64]</sup>。

温度对石墨的摩擦特性也有很大的影响。在  $540^\circ\text{C}$  以下,石墨具有良好的润滑性,当达到  $540^\circ\text{C}$  时,石墨开始急剧氧化,氧化物为二氧化碳或一氧化碳,摩擦系数突然增高。但当温度继续增高时,摩擦系数又逐渐降低。这是由于石墨在高温(在  $950^\circ\text{C}$  以上)下,晶体间的键能变弱的缘故。

石墨具有良好的导电性和导热性,在摩擦过程中能沿着摩擦的方向定向,与钢、铬、橡胶等的表面有一定的粘着能力,所以,其摩擦特性与运动速度关系不大。但是,当负荷不断增大时,石墨在摩擦表面的定向作用会受到破坏。因此,石墨应适用于高速、低负荷的条件。

石墨在受到中子轰击时或受到强的原子辐照时,其晶格中的碳原子会发生位错,此时的物理、化学性质,尤其是摩擦特性都会朝着有利于降低摩擦的方面变化。因

此,石墨应用于强辐照条件下是一种好的润滑剂。

#### 4.2. 二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ )

二硫化钼是人们所熟知的一种固体润滑剂。 $\text{MoS}_2$ 是从辉钼矿提纯得到的一种矿物质。 $\text{MoS}_2$ 同石墨一样具有六方晶系的层状结构。 $\text{MoS}_2$ 晶体是硫、钼、硫 3 个平面层构成很像“夹心面包”的薄层单元所组成。在单元层的内部,每个钼原子被三棱形分布的硫原子包围着,它们是以强的共价键连系在一起,单元层的厚度约为 0.625nm。层与层之间的距离约为 1.23nm,层间是以弱的分子吸引力连结。 $\text{MoS}_2$ 极易从层间劈开,是导致低摩擦的一个原因。更主要的原因是晶体之间的低粘附和晶体的棱边效应。 $\text{MoS}_2$ 晶体的活性棱面上的硫原子容易与空气中的氧发生反应而生成一个氧化层,即使在真空条件下,温度升高到接近  $\text{MoS}_2$  的分解温度时,也很难除去这个氧化层。因此,  $\text{MoS}_2$  晶体在真空、高温环境下也保持着低的粘附能力,并能保持低的摩擦性能。但是,在高温下必须考虑提高  $\text{MoS}_2$  对金属表面的粘着能力。 $\text{MoS}_2$  从真空转入大气条件下,润滑性能要下降,这是由于  $\text{MoS}_2$  吸附了大气中的水蒸气带来的结果。在大气条件下,  $\text{MoS}_2$  的使用温度范围为  $-100^\circ\text{C}$  (或更低) 到  $300\sim 350^\circ\text{C}$ , 于  $250^\circ\text{C}$  下开始氧化, 在  $500^\circ\text{C}$  下, 1h 内有 60% 发生氧化。氧化速度随  $\text{MoS}_2$  分散度的增大和温度的升高而加快<sup>[65]</sup>。

$\text{MoS}_2$  在受到强辐照时, 润滑性非但没有下降, 反而有变好的趋势。这使  $\text{MoS}_2$  更适用于强辐照下作润滑剂。

#### 4.3. 聚四氟乙烯

聚四氟乙烯 (PTFE) 是由四氟乙烯气体聚合而成, 分子量为  $4\sim 9\times 10^4$  的高分子材料。PTFE 含有基本链节  $-\text{CF}_2-$ , 并由此形成了牢固碳链结构, 同时它又使聚合物分子间的键能变得很弱。PTFE 具有各向异性, 在滑动摩擦条件下, 也能发生良好的定向。PTFE 的摩擦系数比石墨、 $\text{MoS}_2$  都低。一般 PTFE 对钢的摩擦系数经常引用值为 0.04, 在高负荷条件下, 摩擦系数会降低到 0.016。

PTFE 有很好的化学安定性和热稳定性。在高温下与浓酸、浓碱、强氧化剂均不发生反应, 甚至在上水中煮沸, 其重量及性能都没有变化。与绝大多数有机溶剂, 如卤化烃、酮类、醇类、醚类都不起作用。PTFE 仅与熔融态碱金属、三氯化氯、元素氯等起作用。PTFE 的使用温度从  $-100^\circ\text{C}$  到  $250^\circ\text{C}$ , 性能都不变, 即使在  $250^\circ\text{C}$  下处理 240h, 机械性能也不会降低。

PTFE 的耐磨损性是不好的, 在低负荷条件下也会出现“流动”(形变)的倾向, 一般称为“冷流现象”而且 PTFE 的耐辐照性也不好。为改善上述性能, 目前多是通过在 PTFE 中填充其他物质来进行改性。同时, 尽

管 PTFE 的化学安定性很好, 表面能又很小, 但是, 其成型材料对金属表面的粘附能力差, 这就更影响 PTFE 作为减摩材料的用途<sup>[66]</sup>。

#### 4.4. 尼龙

尼龙是热塑性聚酰胺树脂的统称。一般是二羧酸和二胺缩聚而成。含有酰胺基团作为主要聚合链的组成部分。广泛应用的尼龙有尼龙 6、尼龙 66 和尼龙 1010。

尼龙具有优良的机械性能和耐磨损性, 摩擦系数也不很高 (对钢为 0.2 左右), 并且易于成型加工、价格低廉, 因此得到广泛应用。

尼龙的摩擦系数随负荷的增加而降低, 在高负荷条件下, 摩擦系数可以降至 0.1~0.15 左右。在摩擦界面上有油或水存在时, 摩擦系数下降的趋势更大。尼龙的摩擦系数还随着速度的增加或界面温度的升高而下降。

尼龙的耐磨性好, 特别是在有大量尘土、泥砂的环境中, 它所表现出来的耐磨损性是其他塑料无法与之相比的。例如, 尼龙 6 在泥砂含量为 5% 的泥浆水中与不锈钢对磨时, 尼龙 6 的耐磨损性比 ZQAI-10-3-1.5 青铜在相同条件下的耐磨损性好 2 至 3 倍, 若在尼龙 6 中添加 0.3% 的氧化钛, 其耐磨损性在上述条件下比青铜好 10 倍左右。在摩擦界面上有泥砂、尘土或其他硬质的相对材料存在时, 尼龙的耐磨损性比轴承钢、铸铁甚至比经淬火再表面镀铬的碳钢还要好。正因为如此, 在应用尼龙材料时, 要特别注意选择与之对磨的材料。例如用尼龙轴瓦代替青铜轴瓦时, 被磨损的是轴, 而轴是不易更换的零件, 被磨损后会带来严重后果。

尼龙的缺点是: 吸水性大、吸潮性强、尺寸稳定性差, 这在铸型尼龙表现得更为突出。此外, 尼龙的热传导系数小, 热膨胀系数大, 加之摩擦系数也不算低, 因此最好用于有油至少是少油润滑和有特殊冷却装置的条件。

#### 4.5. 氮化硼

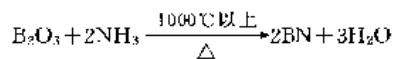
氮化硼 (BN) 是一种新型陶瓷材料, 并具有与石墨类似的六方晶体层状结构。由于硼、氮原子在晶体中的结合方式与  $\text{MoS}_2$ 、石墨不同, BN 较为耐腐蚀, 化学稳定性好 (在氧气氛下可使用到  $800^\circ\text{C}$ ), 电绝缘性也很好, 但是, 其润滑性在一般条件下 (例如  $500^\circ\text{C}$  以下) 很差。

BN 在高温、高压下可以烧结成型, 其硬度极大。六方晶体的 BN 除作为耐热、防腐材料外, 经常用作高温润滑材料, 且一般多与  $\text{MoS}_2$ 、石墨或氟化石墨混合使用。

BN 最简单的制造方法是将硼元素在氮或氨气流中进行氮化, 温度高于  $1000^\circ\text{C}$ 。普通生产方法是以硼酸作原料, 经脱水生成氧化硼, 用不与氨反应的高熔点物质 (如磷酸三钙) 作填料, 在  $1000^\circ\text{C}$  以上的温度, 与氨反应 4~24h, 便可获得 BN 粉末。

反应方程式如下:





作为高温润滑剂的 BN, 要求是六方晶体的层状结构, 还要求没有乱层结构, 粉末粒度要求在 1 至几个  $\mu\text{m}$  之间, 甚至更细。目前已制得亲水性和亲油性氮化硼润滑剂, 平均粒度在 0.4  $\mu\text{m}$  左右, 因此可以直接混合在润滑油中使用。把 BN 粉末分散在油或水中可以作为拉丝或压制成型加工时用的润滑剂。BN 的烧结体可用作具有自润滑性能的轴承材料、滑动零件等。由于 BN 的化学稳定性优良, 经常用于高温炉滑动零件的润滑剂。更由于 BN 在高温高压下的可塑性, 其用途正在不断扩展。

#### 4.6. 聚酰亚胺

聚酰亚胺属于芳香族杂环型的高分子化合物, 一般是由芳香族二胺与芳香族二酐在极性溶剂中缩合而成。首先制得可溶性聚酰亚胺树脂, 然后通过高温或化学脱水环化生成聚酰亚胺树脂。亚胺键在聚酰亚胺中是一种异常稳定的环状结构, 因此它具有较高的机械强度和刚性。同时还比其他作为润滑材料使用的树脂的热稳定性好。聚酰亚胺有优良的耐磨损性、抗氧化性、抗辐照性, 在真空中的放气率较低, 以及好的绝缘性。聚酰亚胺可用作作为高温、高真空或强辐照条件下的自润滑耐磨损材料。在大气条件下, 它的摩擦系数在 0.15~0.26 之间, 在氮气下可降至 0.03~0.1 之间。

可溶性聚酰亚胺使用温度低, 可以方便地将它作覆盖膜, 从而得到具有优良电绝缘性能和润滑性能的聚酰亚胺涂膜。

聚酰亚胺的缺点是, 在大气环境中高温下有可能发生表面焦化的现象, 给加工带来一定的困难。

#### 4.7. 氟化石墨

氟化石墨是一种从灰色到白色的无机高分子化合物粉末, 其结晶为六方晶形, 氟碳之间是以牢固的共价键相结合于“平面层”, 也具有层状结构。它是由石墨与元素氟一起加热直接反应的生成物<sup>[87]</sup>。

氟化石墨的摩擦系数比石墨低, 且耐磨性也很好, 能承受的 PV 值也较高, 这是由于氟碳键的结合能强所带来的结果。元素氟的引入, 使氟化石墨在高温、高负荷条件下有优于石墨的性能, 最明显的是改善了石墨在没有水汽条件下的润滑性能。

氟化石墨是白色固体润滑剂, 因此它可以代替石墨或  $\text{MoS}_2$  用于某些要求避免颜色污染的场合, 如纺织、造纸等。

#### 4.8. 聚对羟基苯甲酸

聚对羟基苯甲酸是一种摩擦系数极低的塑料自润滑材料, 比用油或脂作润滑剂时的摩擦系数还要低一个数

量级。例如: 涂覆在铅表面上时, 摩擦系数可以低到 0.0005, 它的热分解温度为 500℃, 在 427℃ 时有与金属相同的可热加工性。它可在 312℃ 下连续使用, 粗成型后可以再加工, 且能再粉碎使用, 并可用火焰喷涂成膜或等离子喷镀成膜。它的热传导性约为聚酰亚胺的 5 倍、PTFE 的 3 倍, 因而有良好的散热性。它的弹性模数和介电强度均很高, 耐溶剂, 抗温性好, 吸水率为 0.02%, 是聚酰亚胺的 1%。它的表面有自润滑性, 承载能力高, 耐磨损性好, 用来制造滑动轴承、活塞环、密封件是很理想的材料, 也可用来制造电子元件、耐腐蚀泵, 超音飞机外壳钛合金的涂层材料等等。它的缺点是热塑成型需用高温高能煅, 一般成型比较困难。

除上述几种固体润滑剂外, 还有如  $\text{MoS}_2$  的同系物  $\text{WS}_2$ 、 $\text{NbS}_2$ 、 $\text{WSe}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$  等和  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Pb}$  粉、钼、镓、银以及改性酚醛、聚苯并咪唑、聚苯硫醚、炔代亚胺、缩醛等等, 可供选用作固体润滑剂。

#### 4.9. 应用

##### 4.9.1. 适应工况

在下述特定的工况条件下, 有必要考虑采用固体润滑。

(1) 在高负荷条件下 (如某些重型机械、拉丝机械、金属的冷挤压模具等)。有时还兼有高温工况 (如热煅、高温挤压、压铸等)。

(2) 在高温条件下 (如炼钢厂的某些滑动轴承、烘烤炉轴承、链条、链轮、发动机燃烧室、原子反应堆支架、汽轮机轴承、金属成型加工等)。

(3) 在高速条件下 (如火箭发射架导轨、高速离心机、磁悬轴承等)。

(4) 在低速条件下 (如家用煤气阀、光栅刻度丝杆、机床导轨等)。

(5) 在超高真空中 (如宇宙空间的工作机器、月球车等)。

(6) 在超低温环境中 (如液氮、液氧的输送泵, 致冷机的低温轴承、活塞环和密封件等)。

(7) 在有大量尘土、泥砂的情况下 (如挖泥斗销、拖拉机、坦克车的平衡衬套、农用机械、建筑、矿山机械的齿轮、轴承等)。

(8) 在液汽冲刷的条件下 (如汽轮机叶片、喷嘴、潜水泵等)。

(9) 要求非常清洁的条件下 (如食品、医疗、制药机械, 办公、事务机械等)。

(10) 在强辐照条件下 (如原子反应堆)。

(11) 有腐蚀的环境中 (如化工机器及设备)。

(12) 有微振动的情况下 (如不平衡的自动工具轴承、汽车、飞机的各种部件)。

(13) 安装后工作人员不便再接近的情况下(如原子能机械、煤气自动阀、飞机的密闭部件)。

(14) 必须简化润滑设施的地方(如火箭、人造卫星上的相对运动部件)。

(15) 要求长期存放而不影响使用性能的情况下(如导弹防卫系统、安全装置、汽车、飞机驾驶盘的保险装置等)。

(16) 要求有良好导电性能的滑动部件(如可变电阻触点、电机的电刷等)。

(17) 要求高温消毒的机械(如食品运输机械)。

(18) 需要防止装、卸损坏的情况下(如某些高温下使用的螺钉、螺栓、压配安装的滑动部分等)。

(19) 要求防止与周围活性介质起反应的地方(如航天系统的推力系统)。

(20) 怕油污染的地方(如纺织、造纸机械等)。

从上述应用实例可见,固体润滑剂所服务的主要对象是宇航工程、原子能设备,以及一些特殊工况条件下的尖端技术。

#### 4.9.2. 使用方法

固体润滑剂的使用方法可以概括为以下4类。

(1) 作整体零部件来使用 将固体润滑材料作成整体零部件使用的有:塑料制成的齿轮、轴承、凸轮、滚动轴承保持架等。按材料的性质,可分为有机材料和无机材料两类。

由有机材料制成的整体零部件,一般来讲,它们的摩擦系数较低,有一定的耐磨损寿命,成型加工性能和化学稳定性都好,并有优良的电绝缘性,抗冲击能力强,可以直接紧固在其他部件上。同时,这类材料原料充分,成本不高。但是,它们的共同缺点是热膨胀系数大,热传导率低,机械强度会随温度升高而降低,尺寸稳定性差,易于在摩擦界面嵌入污垢、尘土等而增大磨损。

由无机材料制成的整体零部件,摩擦系数不算大,热稳定性好,导电性或绝缘性好,化学稳定性好,耐磨损性好。但是,它们的机械强度,特别是冲击强度差,一些材料应用范围有限,如石墨制品应用于真空或惰性气体中摩擦系数大等。

(2) 作成各种覆盖膜来使用 通过各种手段将固体润滑剂覆盖在零部件摩擦表面上使之成为具有一定自润滑性能的下膜,这种方法是固体润滑剂使用得最广泛的方法之一。

成膜的方法很多,各种固体润滑剂可以通过溅射、电泳沉积、真空沉积、等离子喷镀、电镀、离子镀、化学生成、浸渍、粘结剂粘结、挤压、滚涂、震动等方法作成固体润滑膜。希望所获得的干膜摩擦系数低,耐磨损寿命长,膜对底材的粘结能力大,以免在滑动摩擦过程中膜从底材上脱落。因此,要求固体润滑剂有足够的内聚力,以

建立足够厚的膜来防止被底材表面微凸体穿透并有一定数量的润滑剂贮存。还要求在一定使用条件下有抗化学腐蚀能力和高的抗压强度。同时要求底材表面有足够的硬度和按不同要求进行表面预处理。例如,钢表面需进行喷砂、电火花和磷酸处理。

(3) 制成组合(复合)材料来使用 为满足不同条件的要求,可以把两种或两种以上的组分混合或复合而得到有新性能的材料。组合材料是两种或两种以上的固体润滑剂混合而成的新材料具有与原有组成物不同的性质。复合材料,则是经复合而成的新材料还保持原有组成物的各种特性。

a. 组合材料 在这一类材料中,作为固体润滑剂材料的一般有  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoSe}_2$ 、石墨、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{PbTe}$  等等,常用的金属材料有  $\text{Ni}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{In}$  等等。添加各种固体润滑剂到各种塑料中作成改性塑料是一类组合材料。由金属粉末为基体加上固体润滑剂粉末材料,经充分混合后,借用粉末冶金的工艺烧结而成,或者将固体润滑剂材料以悬浮的方法浸渍于多孔金属烧结材料之中,这也是另一类组合材料。

b. 复合材料<sup>[68]</sup> 将金属与塑料(PTFE或改性的PTFE)复合而成的复合材料称为金属塑料。例如,在镀铜钢背上,烧结一层多孔青铜球粒子,再在多孔层上浸渍或涂滚或敷撒上PTFE,再烧结成多层复合材料。也可以用铜网布代替青铜球多孔层或利用“粘结剂”将青铜球体先粘结在钢背上,在浸渍PTFE后再烧结而成多层复合材料。

(4) 直接使用粉末固体润滑剂 以粉末状态使用的固体润滑剂,一是要求具备一定大小的粒度和形状。为保证粒子在滑动表面能很好的定向,其形状应当是扁平型的。同时还应有良好的胶体稳定性,也就是保证加入到润滑油或其他介质中不会很快产生沉淀,粒度应是越小越好。二是粉末固体润滑剂与摩擦滑动表面的相互作用应当最小。为防止一些固体润滑剂对金属表面的腐蚀作用,要添加防腐剂或抑制剂。

粉末的另一类用途是添加在油或脂中,优点是提高油脂的承载能力和改善边界润滑状态。缺点是除有一定腐蚀外,因粉末的加入还会降低油、脂的抗氧化能力,用量大还会引起轴承的“咬粘”。

#### 4.9.3. 在特殊条件下的应用

(1) 高温下的摩擦与润滑 高温的来源有两种情况。一种是工作环境温度高,例如,某些热轧钢机的轧辊轴颈、火箭以及航天飞行器中的某些零部件。另一种是人为的需要提高环境温度,例如,发动机要提高效率、人为地提高其工作温度。由于在高温下解决润滑问题,就必须考虑一些影响因素。例如,高温下材料表面状态变化的影

响;高温下氧化生成的氧化物对摩擦的影响;材料在高温下结构变化的影响;高温下表面粘附和热扩散的影响和表面熔融的影响等。此外,还应考虑高温下固体润滑剂性能变化的影响<sup>[69]</sup>。

(2) 高速下的摩擦与润滑 高速是指由于摩擦热使摩擦表面的任何一方开始发生熔融时的速度。这个速度又可称为发光速度或极限速度<sup>[70]</sup>。由于高速摩擦必然产生高的摩擦热,从而以很快升高的温度表现出来,瞬间即形成非常高的温度,很快就会熔化摩擦表面的一部分或全部摩擦表面。一般说来,摩擦面摩擦温度的上升是与滑动速度成正比的。使用固体润滑剂后,高速下的摩擦接点处能得到润滑,降低了摩擦系数,减少了摩擦功,从而可以提高相对滑动速度。

(3) 高真空下的摩擦与润滑 一般真空度到  $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $10^{-6} \text{ mmHg}$ ) 时称为高真空,在  $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $10^{-5} \sim 10^{-11} \text{ mmHg}$ ) 时称为超高真空。

金属表面在大气中对气体的吸附以及金属表面由于氧化而生成的氧化膜,能起一定的减摩作用。但是,在真空条件下,这种自然的润滑效应就失去了。在高真空或超高真空条件下,要达到降低摩擦、防止粘附,就必须对偶件材料、不同温度、不同负荷、不同加负荷的时间、振动情况、冲击作用的效应以及滑动速度等,都要加以考察,才能保证有效地进行润滑。

$\text{MoS}_2$  在真空条件下没有氧化,因此在  $400^\circ\text{C}$  左右没有形成氧化腐蚀的现象,选用良好的粘结剂与之作成  $\text{MoS}_2$  膜,才能真正发挥  $\text{MoS}_2$  的润滑作用。其他如软金属镓 ( $\text{Ga}$ ),在真空中蒸发率比  $\text{MoS}_2$  低,与有抑制腐蚀效果的锡配合,在真空中能得到良好的润滑效果。还有塑料基自润滑材料,特别是组合材料,是在真空中理想的润滑剂<sup>[71]</sup>。

(4) 低温下的摩擦与润滑 从润滑的角度来看,凡不能用润滑油、脂来润滑时 ( $-80^\circ\text{C}$  以下) 的温度可以认为是低温。接近液氧 ( $-195^\circ\text{C}$ ) 或液氢 ( $-253^\circ\text{C}$ ) 的温度即可以认为是超低温。低温下的摩擦与润滑主要是由于火箭技术和航天工业发展而提出的课题。一般的金属材料,在低温下都有冷脆现象,低温会导致材料的破坏。然而铜及铜合金却相反,在低温下呈现出特别高的机械强度和抗磨损性能。此外,也找到了能用于  $-100^\circ\text{C}$  的细粒马氏体结构钢的淬火钢和回火钢,以及能用于  $-200^\circ\text{C}$  之前的软合金结构铁素不锈钢和能用于  $-240^\circ\text{C}$  之前的时效马氏体特殊镍钢等等。

在考虑到低温下选用固体润滑剂时,必须注意以下两点:第一,在低温下某些物质会产生同素异形体的变化,此时材料的机械性能和形态都会发生很大的变异;第二,以 PTFE 为基体的增强塑料和金属塑料的润滑能力大,而且在低温下的收缩率接近不锈钢作为低温润滑材料是很好的。

应用固体润滑剂能解决一些上述特殊条件下的摩擦与润滑问题。

#### 4.9.4. 优缺点

##### (1) 优点

a. 使用温度范围宽,承载能力强。润滑油或脂(不论是天然或人工合成的)的使用温度范围很难超过  $80 \sim 350^\circ\text{C}$ ,然而,固体润滑剂的使用温度范围取决于这种材料分子间的结合能。也就是说,一般只要使用温度不超过固体润滑材料的熔点,它就能保持其基本形态不变,因此固体润滑剂可在很宽的使用温度范围内保持很高的承载能力。

b. 低速下防止粘滑性能好。

c. 能用于有尘土、不好密封的地方。

d. 在真空中能发挥良好的润滑作用。

e. 耐辐射力强。

f. 电导率范围宽。

g. 能在有腐蚀的环境气氛下不加保护地使用。

h. 能简化润滑油系统的设计,避免油循环系统的不可靠性。

##### (2) 缺点

a. 固体润滑剂的摩擦系数比润滑油脂的摩擦系数大,这就意味着单独使用固体润滑剂时能量损失大。

b. 固体润滑剂没有冷却作用,它不能像润滑油那样可以把摩擦界面上产生的摩擦热导出。因此,在很多情况下应用固体润滑剂时,必须修改原有的摩擦接触形式,或者是增添附属的冷却设备,否则就难以充分发挥固体润滑剂的优点。

c. 固体润滑剂作成覆盖膜使用(用这种方法将固体润滑剂牢固地覆盖在摩擦零件的表面,这层薄薄的固体润滑膜以下简称干膜)时寿命有限,且干膜的制作工艺一般都比较复杂,干膜在使用过程又难以补充。

d. 以塑料为基体的固体润滑材料的结构强度不高,耐温性较差,导热性不良,摩擦系数(相对于润滑油脂来说)也不算低。

为了克服上述缺点,可以有两种方法:一是寻求新型的固体润滑材料来代替现有的固体润滑材料;二是改革已有的固体润滑剂的使用方法。

## 5. 润滑脂

润滑脂是一种常用的润滑剂,在各种机械中广泛应用,从人们日常生活用的自行车,农业用的拖拉机,交通运输用的汽车、火车、船舶、飞机,直到宇宙飞行器,其中有转动、滑动的特定部位均可采用润滑脂来润滑。润滑脂除主要起润滑作用外,还兼有防水、防尘、防锈和密封防护等作用。

远在公元前 1400 年,埃及人就已经使用由橄榄油与

石灰制成的润滑脂来润滑他们的木质车轴。随着工业革命的发展,现代润滑脂不断发展:从 1872 年钠基润滑脂发展到 1882 年钙基润滑脂与钡基润滑脂,1940 年的复合钙基润滑脂,1942 年锂基润滑脂,从 1952 年开始复合铝、钡与锂基润滑脂取得专利<sup>[72~76]</sup>。从那以后,大量的专利反映了多种稠化剂、基础油和添加剂及制备工艺等方面的成果<sup>[77~79]</sup>。

润滑脂是由一种(或多种)稠化剂和一种(或几种)润滑液体所组成的一种具有塑性的润滑剂。从机械润滑的观点出发,即在低负荷时,润滑脂呈现固体的性质,而在某个临界负荷时,润滑脂开始塑性变形(类似液体那样流动),去掉负荷后,又恢复固体的性质。同样,从使用温度考虑,在室温(或低温)时,润滑脂是有一定的稠度,粘附在机械部件的摩擦表面上,不流失,呈固体状态。当温度逐步升高到一定温度时,润滑脂由不流动态转变为流动态而对机械部件进行润滑,温度逐步下降到室温(或低温)时,润滑脂由流动态又恢复为不流动态,呈固体状态。正是由于润滑脂有与润滑油不同的各种特殊性质,因此在应用中可以不需经常添加,不需要专门配置润滑油箱,润滑脂润滑的机械可在垂直位置下正常运转和用于苛刻的操作条件,如高温、极压、低速、震动负荷等,或经常间歇或往复运转的轴承上。

### 5.1. 组成和结构

润滑脂是由稠化剂和润滑液体所组成,并根据使用性质的要求添加各种类型的添加剂。

从胶体化学的角度来看,润滑脂是一个以稠化剂为分散相和一个以非极性润滑液体为分散介质的两相结构分散体系。例如,皂基润滑脂就是一个以皂晶体为分散相和一个以石油润滑油为分散介质的两相结构分散体系。要获得物理安定的两相结构分散体系,主要决定于两个条件:分散相和分散介质的本性,以及分散的程度。假如分散相在体系中是物理不安定的话,分散相便产生聚沉、聚结、并积,引起两相分离而不能保持稳定的均一体系。

一些新的结构概念如下。

(1) 润滑脂这个结构分散体系是一个以油为分散介质(连续相)和以皂-油凝胶粒子为分散相(不连续相)的两相结构分散体系。

(2) 作为润滑脂的分散相的皂-油凝胶粒子,仍然是一个以油为分散介质和以皂分子聚合体为分散相的结构分散体系。

(3) 皂-油凝胶粒子内部的油和作为润滑脂的分散介质的油(即皂-油凝胶粒子外部的油)之间的关系是既有联系但又有区别,即两者可以互相转移,然而转移的因素不完全是一个纯粹的机械过程,而是与皂-油凝胶粒子本身的相性质有密切关系。

(4) 润滑脂的胶体性能、机械性能、润滑性能均受到

皂-油凝胶粒子结构分散特性的密切影响,研究皂-油凝胶粒子的内部结构以及存在于它内部的油和它外部的油之间的转移规律对阐明润滑脂的各种性质有重要意义。

### 5.2. 润滑液体

润滑脂的润滑性质基本上仍然取决于所含有的润滑液体(分散介质)的润滑性质,因为润滑液体在润滑脂中占 90% 左右,所以正确地选择润滑液体作为润滑脂的基础油是非常重要的。作为润滑脂的基础油用得最多、最普遍、经济上最便宜的是不同粘度的石油润滑油。一般说,用于较低温、轻负荷、高速转动轴承的润滑脂,可选用粘度较小的矿物油;用于中速、中负荷和温度不太高的润滑脂,可选用中等粘度的矿物油;用于高负荷、较高温度和低速转动轴承的润滑脂,选用粘度较大的矿物油。又如根据滚动轴承使用温度和速度系数  $DN$  值( $D$  是轴承内径,  $N$  是转数)来选用不同粘度的矿物油作为润滑脂的基础油,如表 42 所示。

表 42 润滑脂用矿物油的选择

| 工作温度, °C | $DN$ 值        | 矿物油运动粘度<br>(40°C), $\text{mm}^2/\text{s}$ |
|----------|---------------|-------------------------------------------|
| 0~65     | 75000 以下      | 30~130                                    |
|          | 75000~200000  | 20~65                                     |
|          | 200000~400000 | 13~43                                     |
|          | 400000 以上     | 10~30                                     |
| 65~95    | 75000 以下      | 130~260                                   |
|          | 75000~200000  | 65~130                                    |
|          | 200000~400000 | 30~65                                     |
|          | 400000 以上     | 20~43                                     |
| 95~120   | 75000 以下      | 230~650                                   |
|          | 75000~200000  | 150~450                                   |
|          | 200000~400000 | 80~200                                    |
|          | 400000 以上     | 65~130                                    |

由于矿物油在高温下的蒸发损失大和氧化安定性差,因此以矿物油作基础油的润滑脂,其最高使用温度一般不超过 120°C。

此外可用作润滑脂基础油的还有以下各类润滑液体。

(1) 合成烃油 由于合成烃油具有高粘度指数、良好的氧化安定性和对添加剂的感受性,所以用合成烃油(如聚  $\alpha$ -烯烃合成油)作基础油的润滑脂可具有宽的使用温度范围。

(2) 酯类油 由于酯类油有良好的润滑性和高低温性,所以可以用来制备各高低温润滑脂。酯类油中,二元羧酸酯(癸二酸二异辛酯)可在 -60~120°C 下使用,三元羧酸酯(三羟甲基丙烷酯)可在 -50~150°C 下使用,多元羧酸酯(季戊四醇酯)可在 -50~180°C 下使用。

(3) 硅油 用作润滑脂基础油的硅油有二甲基硅油、甲基乙基硅油、二乙基硅油、甲基苯基硅油和氯苯基硅油等。制取的硅油润滑脂除用作高低温润滑脂外,还可用于介电质、真空、旋塞和防护脂。但是,硅油的边界润滑性差,对于钢的摩擦表面尤为如此。为改善硅油的抗磨性除加入一些抗磨添加剂外,还可以在甲基硅油中以三氟丙基取代部分甲基生成甲基三氟丙基硅油。

(4) 含氟油 含氟碳油和氟氯碳油制备的含氟润滑脂具有优良的润滑性和高温性,特殊的化学惰性适用于与强腐蚀性、强氧化性介质和各种有机物接触的轴承和齿轮的润滑,液氧泵上的密封和润滑。但是,由于这两种含氟油的粘温性差,因此其低温性不好。聚全氟醚的粘温性得到改善,所制成的含氟润滑脂低温性较好,但聚全氟醚价格昂贵,只能限于特殊用途,例如航空和航天工业。

### 5.3. 稠化剂

稠化剂是润滑脂中的最重要组分(分散相),它是在被相对均匀分散而形成润滑脂结构的固体颗粒,在润滑液体中被表面张力或其他的物理力所固定因而形成润滑脂结构,决定润滑脂的结构性、胶体安定性、机械安定性和其他重要性能。这种固体颗粒可以是纤维状,如各种脂肪酸金属皂,或者是扁平状或者是球状的,如某些非皂稠化剂。最重要的要求是颗粒应当极细并能均匀地分散在润滑液体中。由于稠化剂种类不同,润滑脂的基本性能也有所不同。最早出现并广泛用作稠化剂的是各种脂肪酸金属皂,称为皂基稠化剂。此后,随着出现了低温、高温、高真空、抗辐射、抗化学介质等苛刻的使用要求,就相应地发展了非皂稠化剂。如何依据使用条件来选择润滑脂稠化剂是非常重要的。

#### 5.3.1. 皂基稠化剂——脂肪酸金属皂

脂肪酸金属皂的稠化能力是指固体皂(分散相)在润滑液体(分散介质)中的分散状态下,使润滑液体从流体转变为半固体的能力,也可以说是体系对于因剪切应力而发生的变形的抵抗力之增加程度,一般可以锥入度值的大小来表示,并称为稠度。

有些脂肪酸金属皂加热时经过可塑态,能胶凝矿物油,制成良好的润滑脂,如脂肪酸锂、钠、钾、钡、钙和三硬脂酸铝、一羟基二硬脂酸铝、双羟基一硬脂酸铝等;反之,另一些脂肪酸金属皂加热时不经过可塑态,胶凝能力低,不能制成润滑脂,如脂肪酸铍、锌、汞、钽、铈、铈、铁(Ⅲ)等。脂肪酸的烃链长(即链内的碳原子数目)和相转变点有关。烃链愈长,皂-油体系之低温相转变点就愈低,相反则愈高。碳数大于 18 的脂肪酸,皂对油的溶解度过大,以至不易在油中晶化生成结构。碳数低于 12 的脂肪酸之相转变点相当高,足够使皂油溶解度降

低,以至不能制成润滑脂。因此,一般说来,只有在  $C_{12} \sim C_{18}$  之间的脂肪酸才适宜用来制取皂基润滑脂。当然,例外的情况也不少。复合皂基润滑脂就是采用高碳(约  $C_{18}$ )脂肪酸和低碳(约  $C_2$ )脂肪酸复合金属皂稠化基础油制成的。

#### 5.3.2. 非皂稠化剂

(1) 石蜡和地蜡 石蜡和地蜡是制取烃基润滑脂的稠化剂。石蜡为白色到黄色的片状结晶体,其主要组成是正构烷烃。从石油中制取石蜡的过程,一般是将蒸馏石油得到的润滑油馏分,经脱蜡、脱油工艺所得粗石蜡,再经精制、成型即为产品。地蜡为针状结晶体,其主要组成为环烷烃和异构烷烃。地蜡一般制自减压渣油,经脱沥青、脱油所得的蜡膏,再经加工、精制得到提纯地蜡。

石蜡和地蜡都是防护润滑脂的稠化剂。

(2) 无机稠化剂 膨润土和硅胶是制备高低温润滑脂的无机稠化剂。膨润土的原意是指以蒙脱石为主体的岩石,外观呈蜡状或脂状,光泽滑腻,颜色多种多样,白色、黄色和粉红色的比较常见。蒙脱石是由两层  $Si-O$  四面体夹着一层  $Al-O(OH)$  八面体的二八面体型粘土矿物。用作润滑脂稠化剂的膨润土,还必需进行表面处理,使其具有亲油性。通常采用的表面覆盖剂有季铵盐如氯化二甲基双十八烷基铵和脂肪酸酰胺季铵盐等。硅胶一般就是指二氧化硅,因制法不同可分为沉淀硅胶、气凝胶硅胶和发烟硅胶。沉淀硅胶是将硫酸加入硅酸钠( $Na_2SiO_3$ )溶液内,产生二氧化硅沉淀,然后洗至无盐为止。在此状态下将水分除去,由于液体表面对固相的作用,使凝胶显著地收缩,二氧化硅的孔即缩小,故也称干凝胶。气凝胶硅胶在形成固相的方法同沉淀硅胶,只是系统压力足够高,以便温度上升为液体的临界温度,而液体仍不气化,就形成气凝胶。发烟硅胶是通氧燃烧四氯化硅而得到。一般硅胶的比表面积较大,可达  $100 \sim 200 m^2/g$  以上,粒度小于  $1 \mu m$ ,因此能直接用来稠化硅油,制取真空硅脂和密封硅脂。硅胶表面一般是亲水的,经过表面改质后,可转换为憎水硅胶。通常采用正丁醇对硅胶表面进行酯化,得到憎水的酯化硅胶,可用作润滑脂的稠化剂。

(3) 有机稠化剂 用于高低温和特种用途的润滑脂的有机稠化剂有阴丹士林蓝、酞菁铜、*N*-十八烷基对苯二甲酸酰胺钠盐、芳基脲、聚脲和含氟稠化剂等。阴丹士林蓝是还原靛酞染料的俗称,通常用作高温润滑脂稠化剂的是阴丹士林蓝 RS,学名为 *N,N'*-二氢-1,2,2',1'-二蒽酞对氯苯,酞菁铜是酞菁染料的一种,具有良好的化学安定性和热安定性,适用作高温润滑脂稠化剂。*N*-十八烷基对苯二甲酸酰胺钠盐稠化的润滑脂具有良好的热安定性和辐射安定性。有机脲类是一种热安定性良好的润滑脂稠化剂。由于它不含有金属离子,所以对基础油不起催化氧化作用。以有机脲作稠化剂的润滑脂具有良好的

热安定性、机械安定性和抗水、抗辐射、抗漏失等性能。一般常用的有芳基脲和聚脲。含氟稠化剂具有良好的耐热性、抗磨性和耐化学性。常见的有聚四氟乙烯和含氟乙烯丙烯共聚物,以及聚全氟苯。

## 5.4. 添加剂

### 5.4.1. 胶溶剂

胶溶剂(或称结构改善剂)是指一些极性较强的半极性化合物,如有机酸、醇及多元醇、醚、胺等化合物。只有水这个极性化合物是唯一例外的胶溶剂。由于这些胶溶剂含有极性基,如羧基、羟基和氨基( $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ )等,它们趋向于吸附在皂分子的极性端间,皂纤维中的皂分子的排列之距离就相应地增大,使皂纤维的内胶团溶解度增大,这表现在皂对油的膨化度增大。例如水化钙基润滑脂就含有少量水作为胶溶剂,一旦失去水,脂的结构就完全破坏。

### 5.4.2. 抗氧剂

润滑脂的氧化主要是基础油氧化的结果。由于皂基润滑脂中的金属有催化作用,能加速基础油的氧化,因此,皂基润滑脂比润滑油更易氧化。根据稠化剂中金属种类的不同,催化效果也有差别,如铝、钙等比钠、锂的催化作用弱。由于钠、锂皂的催化作用强,就更需要添加比在润滑油中用量更多的抗氧剂来抑制氧化过程。对酸性的润滑脂如烷基润滑脂,酚类(如 2,6-二叔丁基对甲酚)能有效地抑制氧化作用。有机胺类对一般的润滑脂都是有效的,如二苯胺、苯二胺、苯基- $\alpha$ -萘胺及其衍生物,可使用到 150℃,但是有一定的毒性。还有酚胺型抗氧剂,如 *N*-正丁基对氨基苯酚。二烷基二硫代氨基甲酸锌是一种少毒的抗氧剂。

### 5.4.3. 极压抗磨剂

含硫、磷、氯、铅、钼的化合物可作为极压抗磨剂。通常,含铅、氯、硫化合物能提高抗负荷能力,含磷化合物的抗磨效果好。硫化物如硫化烯烃、硫化松节油、硫化鲸鱼油、硫卞、硫酮等。磷化合物如磷酸三甲酯、磷酸三甲苯酯和硫酸三乙酯等。氯化物毒性较大,最好不予选用。铅盐可用环烷酸铅。还有二烷基二硫代氨基甲酸钼、锑、铅等。此外,还可以添加固体填料如二硫化钼、石墨、氧化锌、聚四氟乙烯来提高润滑脂的抗负荷能力。

### 5.4.4. 防锈剂

润滑脂本身就形成较厚的覆盖油膜,具有一定的防锈性,故一般不需添加防锈剂和防腐剂。常用的防锈剂有中性和碱性石油磺酸钡、石油磺酸钙、二壬基萘磺酸钡、山梨糖醇单油酸酯等,常用的防腐剂有苯并三氮

唑、咪唑啉类等。防锈剂可能影响或破坏脂的结构,而致润滑脂的其他性能变坏。

### 5.4.5. 防水剂

润滑脂的抗水性与基本成分有关,对于一些不能抗水的润滑脂(如钠基润滑脂、硅胶润滑脂等),可添加一些高聚物,如多聚戊基、辛基、十二烷基、十六烷基丙烯酸等,来提高其抗水性。

### 5.4.6. 拉丝性增强剂

为了提高润滑脂的粘附性或增强低粘度矿油制得的润滑脂的粘附力,可以添加高分子聚合物,如聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、聚硅氧烷、天然橡胶等。

## 5.5. 性质

### 5.5.1. 性质评价

制成一个新润滑脂,大致应经过下述 3 个步骤来评价其性质。

第一步是实验室评价。简单、快速、有代表性,其项目如下:

物理状态——外观、滴点、稠度;

化学成分——含皂量和含油量、含水量、灰分、机械杂质、含酸碱量、挥发度等;

防护性质——滑落温度、油膜保持能力、防蚀性、抗水性;

流动性质及机械性质——强度极限、粘温特性、触变安定性、机械安定性、转矩、抗压性、抗磨性;

化学安定性——腐蚀性、氧化安定性;

胶体安定性——分油量。

第二步是模拟试验。将使用润滑脂的部件在固定条件下进行运转试验称为模拟试验,例如在实验室里以固定的负荷、转速、温度等条件进行润滑脂在汽车轮轴承上的润滑试验,所采用的试验条件尽量接近实际使用情况。通过模拟试验可以观察到润滑脂的机械安定性、胶体安定性、化学安定性、使用寿命等。模拟试验的结果令人满意,即可进行第三个步骤的评价。

第三个步骤是实际使用试验(或称现场试验)。例如把润滑脂装到汽车上的轮轴承里,在一定的行驶速度、各种季节、各个地区(指气候变化较大的不同地区)进行一定里程的行车试验,就可以验证前两个步骤的评价之准确性和这种润滑脂在实际使用时的可靠性。

### 5.5.2. 评价项目

润滑脂实验室评价主要项目如下。

(1) 滴点 一般采用润滑脂,是因为它具有附着于金属部件上但不因地心引力而流失的能力。必须知道,在

什么温度下润滑脂就会丧失这种能力。润滑脂从不流动态到流动态在光学性质上的转变不容易用肉眼观察来确定,因此直接测定润滑脂从不流动态转变为流动态的温度,这个温度就叫做滴点。滴点的测定大致可以了解润滑脂的类别、组分和使用温度的近似上限等。从皂熔化来看,皂基润滑脂的使用温度一般应低于滴点 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。例如钙基润滑脂的滴点为 $75\sim 95^{\circ}\text{C}$ ,钠基润滑脂的滴点为 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ ,锂基润滑脂的滴点在 $170^{\circ}\text{C}$ 以上。测定滴点的国家标准方法为GB/T 270和GB/T 4929。

(2) 稠度 在规定的剪力或剪速下测定体系变形的程度以表达体系的结构性,即为“稠度”的概念。一般用锥入度计测定稠度。体系变形的程度以锥所锥入的深度表示,每一个锥入度单位为 $1/10\text{mm}$ 的深度。锥入度值愈大,就表示体系的结构力愈弱,即稠度愈小,反之则稠度越大。一般以工作60次后的锥入度来表示润滑脂的稠度大小,并区分润滑脂的号别,见表43。测定稠度的国家标准方法为GB/T 269。

表 43 润滑脂锥入度的号别

|                                                                      |         |         |         |         |         |
|----------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| NGLI<br>No.<br>锥入度<br>( $1/10\text{mm}$ ,<br>25 $^{\circ}\text{C}$ ) | 000     | 00      | 0       | 1       | 2       |
|                                                                      | 445~475 | 400~430 | 355~385 | 310~340 | 265~295 |
| NGLI<br>No.<br>锥入度<br>( $1/10\text{mm}$ ,<br>25 $^{\circ}\text{C}$ ) | 3       | 4       | 5       | 6       |         |
|                                                                      | 220~250 | 175~205 | 130~160 | 85~115  |         |

(3) 触变安定性及机械安定性 在不断增大的剪切力作用下,构成连续骨架的个别纤维之间的接触部分从开始滑动至脱开,使体系从变形到流动。在高剪力下皂纤维本身也会剪断。当剪力作用停止之后,连续的结构又重新形成。这时的结构骨架就可能与原来的有了差别,即随着皂纤维接触点的减少或纤维的减短,结构骨架的强度也就下降。因此,一般经过机械作用后体系的稠度就有不同程度的下降。经过一定的机械作用后(必须指明剪力、剪切率、温度和时间),结构体系的稠度不变者即为触变安定的体系。如果稠度下降,但是短期内稠度可以恢复到接近原来体系的稠度者,则为暂时触变安定体系。

润滑脂的机械安定性取决于稠化剂纤维本身的强度、纤维间的接触点的吸附力和稠化剂量。轻微的触变不安定性是有益的,因为这可使在机械作用下润滑脂容易泵送和在轴承中阻力减低。过大的触变性和机械不安定性就会导致润滑脂在机械作用下流失。在机械作用下稠化剂纤维被剪断是在所难免的,故润滑脂的稠度必随使用时间而下降。测定机械安定性的国家标准方法为

GB/T 2360。

(4) 胶体安定性——分油量 皂和油的分离表明了体系的胶体不安定性。润滑脂的胶体安定性从属于很多因素,例如皂-油之间的溶解度、皂的再结晶温度、体系内部的化学变化、外界的压力和温度、胶溶剂的挥发等。皂油分离直接导致润滑脂稠度的改变和脂的流失。这一现象对润滑脂的贮存和在长期封闭的系统中的使用影响特别明显。

润滑脂的胶体安定性与其组成和制备工艺有关。润滑脂的稠化剂含量较多或润滑脂基础油粘度较大时,分出的油就较少;而稠化剂含量较少或基础油粘度较小时,分出的油就较多。

国家标准GB/T 392是润滑脂压力分油测定法。行业标准SH/T 0324是润滑脂钢网分油测定法。行业标准SH/T 0321是润滑脂漏斗分油测定法。

(5) 粘温性——相似粘度 润滑脂的粘温性比润滑油复杂,因为这种结构体系的粘温性还要随着剪力的改变而改变。润滑脂的粘度也随温度的上升而下降,但是较为缓慢,仅为基础油的几百分之一或几千分之一。由于润滑脂流动时的阻力,有一部分是由骨架结构强度决定的,而骨架结构受温度的影响较小,所以润滑脂的粘温性比润滑油好。润滑脂的粘温性取决于所用的稠化剂本性与用量,以及皂-油体系的相性质,而与基础油粘度的关系较小。

润滑脂在一定温度下的粘度是随剪切速度的变化而变化的变量。这种粘度称为相似粘度,单位为 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。润滑脂的相似粘度不服从牛顿液体流动定律,而随其剪速的增加而降低。由于润滑脂各层间的相对运动,结构骨架被破坏,因此剪速越高,结构骨架破坏愈大,润滑脂粘度降低愈大。当剪速继续增加时,脂的粘度接近基础油的粘度后便不再变化,而保持牛顿液体性质。润滑脂的粘度与剪速的变化规律称为粘度-速度特性。

润滑脂相似粘度测定法的行业标准为SH/T 0048。

(6) 蒸发度 润滑脂的蒸发度主要取决于所采用基础油的种类、馏分组成和分子量。高温、宽温范围或真空下使用的润滑脂和采用低粘度基础油制成的润滑脂,其蒸发度的测定尤其重要。它可以定性地表示润滑脂上限使用温度。基础油蒸发后,在润滑脂中的稠化剂量相应增大,导致润滑脂稠度变大,内摩擦也增大,影响其使用寿命。

润滑脂蒸发度测定法的行业标准为SH/T 0337。

(7) 氧化安定性 润滑脂中的稠化剂和基础油,在长期贮存或长期处于高温下容易被氧化。氧化的结果生成腐蚀性产物、胶质和破坏润滑脂结构的物质,这些均容易引起金属部件的腐蚀和降低润滑脂的使用寿命。

润滑脂氧化安定性测定方法的行业标准是SH/T 0335。



(8) 防腐性 润滑脂的稠化剂和基础油本身是不腐蚀金属的。润滑脂产生腐蚀主要是由于氧化产生酸性产物所致。一般说,过多的游离有机酸、碱都会引起腐蚀。

润滑脂腐蚀测定方法的行业标准是 SH/T 0331。

(9) 抗磨性和极压性 在相互接触的金属表面之间添加润滑脂,可以减少磨损和提高脂膜承受负荷的能力。一般用四球试验机来测定。

润滑脂抗磨性和极压性测定方法的行业标准为 SH/T 0204 和 SH/T 0202。

(10) 抗水性 润滑脂的抗水性表示润滑脂在大气湿度条件下的吸水性能。要求润滑脂在贮存和使用中不应有吸水的能力。润滑脂吸水后,会使稠化剂溶解而改变结构,会降低滴点,会引起锈蚀而降低其保护作用。有的润滑脂,例如一些复合钙基润滑脂,因吸收大气中的水分而变硬,逐步丧失润滑脂的润滑能力,影响使用。

润滑脂的抗水性主要取决于稠化剂的抗水性和乳化性。烃基稠化剂抗水性好,不易吸水,也不易乳化。钠皂稠化剂抗水性差,既容易吸水,又会被水溶解。

润滑脂抗水淋性的测定方法的行业标准是 SH/T 0109。

## 5.6. 分类<sup>[30]</sup>

润滑脂一般按用途可分为抗磨润滑脂、防护润滑脂和密封润滑脂三大类。

抗磨润滑脂的主要用途是降低机械和设备摩擦部件之间的摩擦和磨损。大多数润滑脂都属于抗磨润滑脂。

防护润滑脂的主要用途是预防在操作中和保管中的机械零件和金属制品的腐蚀和锈蚀。一般都使用烃基润滑脂作防护润滑脂。

密封润滑脂的主要用途是密封真空系统、管道配件、管子的螺纹接合等。此外,它还用于螺纹及其他类型的接合的加工和修理。除专用的真空脂外,密封润滑脂一般都含约 20% 石墨、二硫化钼和软金属等。

在润滑脂中,稠化剂的用量一般是 10~20%,但是,稠化剂却决定润滑脂的实际操作性能。例如用 75 号地蜡作稠化剂,其熔点是 75℃,所以所制成的烃基润滑脂的工作温度最高不超过 60℃,而基础油对此却影响很小。因此,润滑脂通常都是按稠化剂分类,如皂基润滑脂、非皂基润滑脂等。

### 5.6.1. 皂基润滑脂

铝基润滑脂是由脂肪酸铝皂稠化润滑液体制成,具有高度的耐水性。它不含水也不溶于水,可以用于与水接触的部位;在 70℃ 以上开始软化,只能在 50℃ 左右下使用;具有良好的触变性。较少的皂量可以制成半流体润滑脂,适用于集中润滑系统。

钠基润滑脂是由脂肪酸钠皂稠化润滑液体制成。钠

皂-矿物油体系的相变温度较高,可以在 120℃ 下长期工作;具有较长的纤维结构和良好的拉丝性,对金属的附着力较强,可以使用于振动较大和温度较高的滚动或滑动轴承上;易溶于水,遇到水时稠度下降,也就不能用于潮湿环境或与水及蒸汽接触的机械部位上。它本身可吸收外来的水汽,延缓了水汽渗透到金属表面的过程,具有良好的防护性。

钙基润滑脂是由脂肪酸钙皂稠化润滑液体制成。钙皂与水生成水化物,形成高度分散的纤维,但在 100℃ 左右分解,限制其使用温度仅在 60~70℃;遇水不易乳化变质,能适用于潮湿环境或与水接触的各种机械部件的润滑;具有良好的剪断安定性和触变安定性,使用中经过搅动再静止时仍然能保持在工作面上,产生封闭作用而不至于甩出。它的皂纤维较短,易于泵送,具有较好的泵送性。

锂基润滑脂是由 12-羟基硬脂酸锂皂稠化润滑液体制成。锂皂-矿物油体系的相变也是较高的,一般可以在 120℃ 下长期使用;锂皂纤维形成双股的、缠绕在一起的纽带状,具有良好的机械安定性;锂皂纤维表面液相的结合强度对品格内液相结合强度都是较大的,具有较好的胶体安定性;锂对水的溶解度较小,具有较好的抗水性,可以使用于潮湿和与水接触的机械部位,锂皂的稠化能力较强,与钙皂相比,可降低用量约 1/3,而使用寿命可以延长一倍以上。

### 5.6.2. 复合皂基润滑脂

复合钙基润滑脂是由脂肪酸和低分子酸(如醋酸)复合钙皂稠化高、中粘度润滑液体制成。除脂肪酸外引入低分子酸,提高了复合钙基润滑脂的高温性,使用温度一般可达 150℃;引入低分子酸,也提高了复合钙基润滑脂的极压性,可适用于较高负荷的机械上(如轧钢机等);仍然保持良好的机械安定性,在使用中不易变稀或甩出;复合钙基润滑脂在常温 and 较高温度下,有低分子酸存在,其表面吸水硬化,极大地影响其使用性。

复合铝基润滑脂是由脂肪酸和低分子酸复合铝皂稠化高粘度润滑液体制成。复合铝皂-矿物油体系在 130℃ 左右出现相转变,一般使用温度在 120℃;短纤维结构而具有良好的机械安定性或泵送性;适用于集中润滑系统;不含水又不溶于水,可以使用在较潮湿或多水条件下的机械部位。

复合锂基润滑脂是由 12-羟基硬脂酸和另一种有机酸的复合锂皂稠化润滑液体制成。除 12-羟基硬脂酸外还加入了二元羧酸或其他酸,提高了复合锂基润滑脂的高温性,最高使用温度可达 200℃;复合锂皂稠化能力强,可降低用量而改善复合锂基润滑脂的泵送性;比锂皂用量还少,但是,仍然具有优良的机械安定性和胶体安定性;在 200℃ 以上的高温下长期试验,将产生凝胶化现



象,不能分出油来润滑,极大的影响复合锂基润滑脂在 200℃ 以上的应用。

复合磺酸钙基润滑脂是一种新型的通用复合钙基润滑脂。由无机酸和有机酸复合组成的复合磺酸钙基润滑脂具有突出的多效性能,使用温度范围宽;良好的剪断安定性;良好的抗水性;能阻止金属表面锈蚀和腐蚀;良好的抗磨性和负荷承载能力;良好的氧化安定性;适用于集中润滑系统。

### 5.6.3 非皂基润滑脂

烃基润滑脂是由烃类化合物如石蜡、地蜡稠化矿物油制成。它几乎不溶于水,也不乳化,主要用作防护润滑脂。但是,由于烃类化合物的熔点低,使用温度的上限比皂基润滑脂低得多。

硅酸润滑脂是一种典型的无机润滑脂。它是由发烟硅酸(又称白炭黑)稠化有机硅油并加有结构改善剂制成。由于稠化剂是无机物,润滑液体是耐高温的有机硅油,所以其使用温度可达 200℃ 以上。又因发烟硅酸粒度微细、比表面大,故其胶体安定性优异,适用于作密封润滑脂。它的机械安定性差,频繁搅动易变稀,因此需要添加结构改善剂。

聚脲润滑脂是一种典型的有机润滑脂。它是由有机化合物——聚脲稠化合成润滑油制成。它具有优异的高温热安定性,不仅滴点超过 250℃,而且燃烧后不留下残炭。它还具有良好的抗水和水蒸汽的特性、优异的泵送性和良好的抗振动性。但是,与添加剂的配伍性不太好,轴承防护性差,正在研究改进。

有机膨润土润滑脂是由经表面活性剂处理的有机膨润土稠化润滑液体制成。它没有相变,也没有滴点,其高温性仅取决于表面活性剂的高温安定性;低温性主要取决于润滑液体的低温性和稠化剂用量;其结构粒子应该比皂纤维耐剪切,但其机械安定性随不同的表面活性剂的性能而变化;有机膨润土与润滑液体结合度好,一方面表现出分油少,胶体安定性良好,另一方面正因为分油少对摩擦表面的润滑不充分,影响其在高速滚动轴承里使用。

## 5.7 使用和保管

### 5.7.1 使用

为了保证机械部位的正确润滑,一定要详细的掌握机械设备的操作条件,包括温度、承受的负荷、运转速度、结构材料、周围的环境等,才能有利于选用润滑脂,满足润滑要求。

决定润滑脂品质优劣的重要标志是其抗磨性和使用寿命。而决定使用寿命的主要指标是润滑脂的分油量、蒸发度和抗氧化能力等。润滑脂变质的原因主要有两方面:

一是化学变化,如基础油氧化变质和大量分油,以及组分中所含添加剂有效成份的减少等;二是物理变化,如润滑脂稠度的增大或减少、滴点下降等。而变质的快慢是决定润滑脂使用寿命的基本根据。此外,还有一些影响因素:水分引起的锈蚀、乳化、脂软化等;杂质(金属微粒、尘埃)增加磨损和加速化学变质等;有害气体加速润滑变质和增加腐蚀等;真空度加速基础油析出和增大摩擦系数;一些有机溶剂对皂基润滑脂起稀释和溶解作用等等。

### 5.7.2 保管

对润滑脂的保管,首先应当注意两点:一是防止污染;二是使用时方便。

防止污染的重点是包装的严密性和包装容器的适量性,以及正确的装运不致损坏包装。此外,保管尽可能避免日晒雨淋和灰尘污染。

包装容器的大小影响方便使用。由于润滑脂是一种胶体体系,尤其是皂基润滑脂,在长期重力作用下,必然会出现分油。包装容器大,这种压力分油的现象越严重。因此,尽量避免使用过大的包装,特别是用于精密机械的润滑脂。包装容器的大小应该由润滑脂牌号的主要用途来决定。

## 6 气体润滑剂

气体用作润滑剂始于 1854 年,但直到 1950 年,才开始对气体润滑加以深入研究。可以用作润滑剂的气体有空气、氮、氦、二氧化碳等,表 44 列出一些气体的临界性质。

表 44 几种气体的临界性质<sup>[81]</sup>

| 气 体  | 临界温度,℃ | 临界压力,kPa | 三态点,℃  |
|------|--------|----------|--------|
| 二氧化碳 | +31    | 7300     | -57    |
| 氟    |        |          | -218   |
| 氦    | -240   | 1280     | -259   |
| 氮    | -147   | 3350     | -210   |
| 氧    | -119   | 4990     | -219   |
| 水    | +374   | 21770    | +0.007 |

与液体润滑剂相比,大部分气体在较宽温度范围内能保持其化学性质与聚集状态不变。液体润滑剂在 -100℃ 便凝为固体,600℃ 时便分解成气体。而气体润滑剂则可以在 800℃ 或 -200℃ 时使用。但气体润滑剂的粘度较低,如氦 1000℃ 时的粘度只有 0.1mPa·s,仅为正常温度水的粘度的 1/10。然而,由图 17 到图 19 发现,气体的粘度都随温度而增加<sup>[82]</sup>,这虽与液体润滑剂全然不同。但却也随压力而粘度上升,这点与液体润滑剂相同。故在实际应用中,气体润滑轴承的负荷能力随温度而相

应增大。由于气体润滑剂内摩擦力比较小的特点,空气润滑轴承已在高转速精密机械、光学仪表、测量仪器、导向陀螺仪等得到重视。但是,气体润滑要受到轴承部件在设计 and 结构上的限制。

与液体润滑相同,气体润滑也采用气体静力润滑轴承或气体动力轴承。气体静力轴承由外部供气,轴承特性取决于压力的调节与负荷压力对最大压力之比。气体动力轴承中,润滑剂的表膜压力即负荷能力是由摩擦件表面的移动而产生,因此,轴承表面的相对移动、气体润滑剂的粘度和润滑膜的几何外形,成了动力润滑轴承的决定性参数。气体动力轴承在起动与停止时易产生较严重

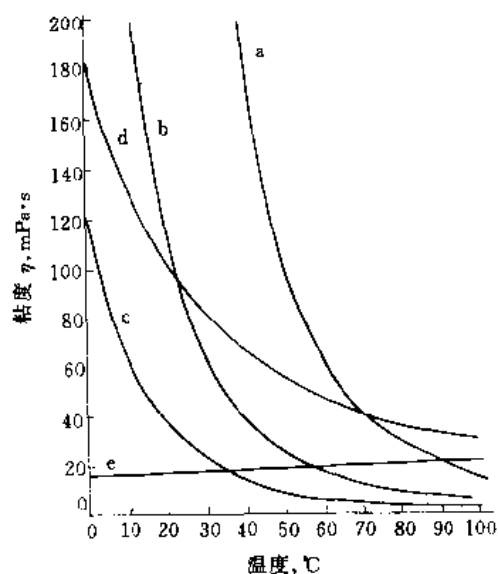


图 17 空气、水与矿物油的粘温特性

a, b, c 不同矿物油 ( $\eta \times 10^2$ )；  
d—水 ( $\eta \times 10^2$ )；e—空气 ( $\eta \times 10^3$ )

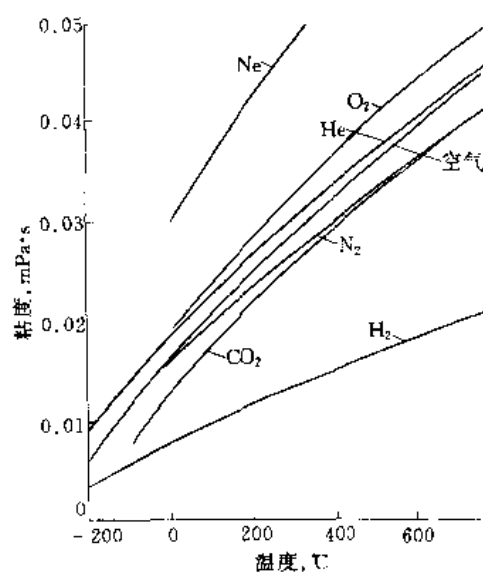


图 18 一些气体常压下的粘温特性

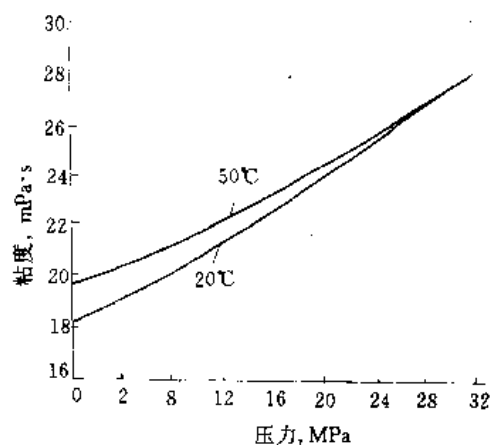


图 19 空气的粘度-压力特性

的摩擦和磨损。

由于气体润滑剂粘度低的缺点,它的负荷能力受到很大限制。气体动力润滑轴承的平均表面负荷只有  $686 \times 10^2 \text{ Pa}$ , 气体静力润滑轴承的最大负荷为  $343 \times 10^2 \text{ Pa}$ 。另外, 气体润滑膜厚度远薄于液体润滑剂的膜厚度, 故金属加工后表面粗糙度不能超过  $0.12 \sim 0.35 \mu\text{m}$ 。

## 7. 添加剂 [83~86]

从 40 年代开始应用润滑油添加剂, 它是整个润滑剂领域内发展最迅速的工业, 其产值已达 10 亿美元以上的规模。这是由于润滑油的各种烃类组成, 无法满足油品性能在粘-温特性、氧化和老化安定性、抗极压擦伤性等愈来愈高的要求。各种发动机油用的添加剂占了润滑油添加剂中的大部分, 此外, 在汽轮机、液压设备、齿轮润滑、金属加工成型等也占了一定比例。

添加剂是一些合成的化合物, 有的可以改善基础油的物理性质, 有的可以改善基础油的化学性质。各种添加剂之间, 可以产生协合效应, 有效地提高油品的各项性能, 或者也会产生一些对抗效应。所以, 添加剂与油之间的配伍性成为根据油品性能要求而选用添加剂的关键技术问题。

### 7.1 氧化抑止剂 (抗氧剂、金属钝化剂)

含硫、磷、氮的有机化合物以及烷基酚类是高品位油品中常用的抗氧剂。油的氧化属于油中烃类组成与过氧基的自由基的连锁反应。通过过氧自由基或其他自由基的进一步反应而生成醇、酮、羧酸等氧化产物, 再进一步形成粘稠的高分子氧化生成物, 例如树脂、淤渣、漆状物等。氧化抑止剂可以削弱自由基的形成, 或者有一些化合物能把自由基断开或促使过氧化物分解, 从而阻止自动氧化过程中的自由基反应。

二叔丁基对甲酚、二苯胺、苯基- $\alpha$ -萘胺以及屏蔽酚和有机胺系化合物是汽轮机油、电气用油、液压油等常用

的抗氧化剂。含氧化抑止剂的汽轮机油在蒸汽轮机中可长期使用达 25 年而毋需更换新油。但这些添加剂只宜于 120℃ 以下使用。

含锌、钼或钙的二烷基二硫代磷酸盐类则应用于条件较苛刻的各种内燃发动机的高级轿车和载重货车。

为了防止设备中金属(特别是铜和铁)对油品氧化的加速作用,必须把金属离子“屏蔽”隔开,以防止金属离子参加氧化反应或作为金属不溶性化合物而沉淀出来。*N*-亚水杨基乙胺、*N,N'*-二亚水杨基乙二胺、三亚乙基二胺、乙二胺四乙酸、磷酸、草酸和葡萄糖酸等可以作为金属离子螯合剂,有效地阻止金属对油的催速氧化作用。卵磷脂、噻二唑、咪唑及其衍生物也有相同效果。金属钝化剂和其他抗氧化剂复合使用,可以得到优异的协合效应。

硒类化合物,例如苯硒醚、二苯二硒、双十二烷基硒醚、二苯二硒是作为 270℃ 高温下使用的抗氧化剂。但对铜、铝、银(有时也对钢)有腐蚀性。

有机砷化合物、二硫代甲氨酸锌盐与对位烷基酚可用作银轴承油的抗氧化剂。

有机铜类化合物也是一种高温油品的抗氧化剂,具有协合效应<sup>[87]</sup>。

## 7.2. 降凝剂(倾点下降剂)

润滑油中的正构烷烃当冷却到溶解度极限时,就会呈针状或小片状晶体沉析出来,并形成连锁网状物,妨碍了油的流动,使油丧失了低温下的流动性。深度脱蜡可以改善油的低温流动性,但这时成本会增加很高,同时,也过多地除去了一些粘度指数高的有价值组分。一般只进行部分脱蜡,使油品的倾点在 -15℃ 左右,再采用加入降凝剂的办法得到倾点更低的油品。

当油中加有类石蜡分子结构的化合物时,这些分子中的长烷基侧链会阻止石蜡分子的接近,因而阻碍了晶体的增大,也阻止了晶体的附聚而不能形成网状结构,从而缩小了在低温下对油的流动性的干扰。

常用的降凝剂有聚甲基丙烯酸酯类、弗里德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts)反应的蜡与苯或酚的缩合物、聚 $\alpha$ -烯烃、乙烯与醋酸乙烯共聚物、乙烯与丁二烯共聚物等。

在石蜡基低粘度润滑油中,加入 1.0% 的聚甲基丙烯酸酯型降凝剂,可使凝固点下降 30℃,但是在非石蜡基油和高粘度油中降凝效果较差。另外,高粘度油在低温时,由于粘度急剧上升,也会出现油流不动的凝固现象,但这和蜡造成的凝固是不同的。

倾点与浊点相差 10℃ 以上的油,即表明该油中已加有降凝剂。

## 7.3. 粘度指数改进剂

粘度指数改进剂系类似降凝剂的高分子线型聚合

物。加入少量(百分之几)这种聚合物便可得到高粘度指数润滑油。含有粘度指数改进剂的润滑油,能缩小温度变化对于油的粘度的影响,在低温时能有良好的启动性和摩擦特性,而在高温时又具有较大的粘度和良好的润滑性。粘度指数改进剂较广泛地用于以低粘度基础油(100 或 150SN 的中性油)调制而成的宽温度范围使用的多级油中。因为低粘度基础油较高粘度基础油具有更加平滑的粘温曲线,因而较同粘度的不含粘度指数改进剂的单级油粘温曲线异常平滑,粘度指数也更高。例如从石蜡基润滑油的粘度指数为 100 时,可以提高到 150 以上。

这种油溶性高分子线性聚合物,在油中处于高温时,线性高分子充分伸展,增大了流体力学体积,使内摩擦或粘度增加,而在较低温度时,高分子又呈收缩蜷曲状态,使粘度保持低粘度油的粘度。针对这些特性,对于这种线性高分子化合物称作粘度指数改进剂或粘度改进剂或增粘剂等。

粘度指数改进剂主要用于配制多级油。此外,也用于液压油、自动传动液、齿轮油等。可以起到省油、简化油品、降低磨损、使用方便、高低温使用性能好等优点。图 20 示出含有粘度指数改进剂的多级油的粘温性质。

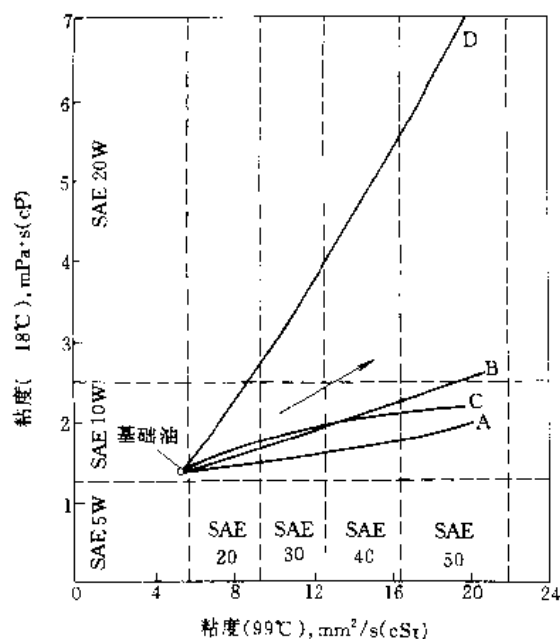
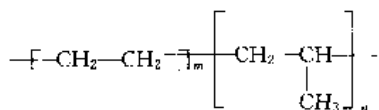
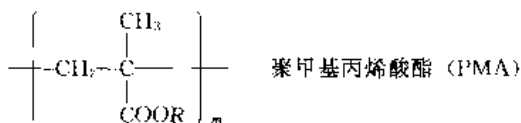
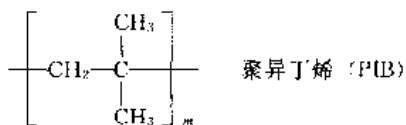


图 20 10W 级基础油用粘度指数改进剂制成的多级油粘度

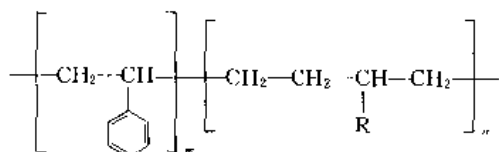
A—高分子聚甲基丙烯酸酯; B—低分子聚甲基丙烯酸酯; C—乙烯-丙烯共聚物; D—聚异丁烯  
图中箭头表示增加各种聚合物的方向

常用的粘度指数改进剂有聚异丁烯、聚甲基丙烯酸酯、乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-双烯共聚物、聚正丁基乙

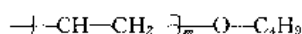
烯基醚等。它们的结构式为:



乙烯-丙烯共聚物 (OCP)



苯乙烯-双烯共聚物 (PSD)



聚正丁基乙烯基醚 (BE)

聚异丁烯是 30 年代就已应用的粘度指数改进剂,主要是分子量为 10000~15000 的聚异丁烯混合物。加入油中有较好的增粘性能、氧化安定性和热安定性。在低温时,粘度增长较快,在多级油使用方面受到一定限制。

聚甲基丙烯酸酯是应用较广的粘度指数改进剂,分子量在 10000~15000 之间,具有较好的增粘和改善粘度指数的效果。油的低温粘度也很小。缺点是热稳定性和剪切稳定性较差。是多级汽油机油和液压油适用的粘度指数改进剂。 $\text{C}_{12}$  以上的醇所生成的酯类还兼具有降凝的作用。

乙烯丙烯共聚物是发展很快的粘度指数改进剂,抗剪切稳定性好,增粘能力强,低温粘度及热稳定性俱佳,是配制各种多级油的常用粘度指数改进剂。聚合物中乙烯-丙烯的比例对于产品性质有直接影响,乙烯含量过大,油溶性差,低温下分形成凝胶;丙烯含量多,降低增粘能力,且由于过多的叔碳键,使聚合物热氧化稳定性变差。

苯乙烯-双烯共聚物是苯乙烯与丁二烯为原料反应合成的,分子量在 50000 左右。它具有优异的抗剪切性能和低温性能,也具有较高的热稳定性。因此,适用于大马力、高转速柴油机润滑油。

聚正丁基乙烯基醚是以正丁醇和乙烯作原料反应生成,增粘能力和热氧化安定性均甚差。在一部分航空液压油中仍在使用的,将被上述各种粘度指数改进剂所代替。

80 年代,在粘度指数改进剂的基础上,已经开发出

具有分散或抗氧性能的多效粘度指数改进剂。例如,在聚甲基内烯酸酯的合成工艺中引入一定数量的极性单体马来酸酐、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基吡啶等,可以得到兼具分散性的聚甲基内烯酸酯;在乙烯-丙烯共聚物中通过接枝引入具有分散能力的极性单体,可以得到具有分散性的乙-丙共聚粘度指数改进剂。又如,使聚合物中含有环酰亚胺、乙烯基咪唑啉的化合物,或在聚合时有  $\text{SO}_2$ , 可得到兼具分散性和抗氧性的粘度指数改进剂。这些新型多效粘度指数改进剂将成为今后粘度指数改进剂的主要发展趋势<sup>[96]</sup>。

粘度指数改进剂的各项性能,包括增粘能力、粘度-温度改善水平,对于低温粘度的影响、抗机械等剪切稳定性以及对使用条件下的热稳定性等性能,均与剂的化学结构有较大影响而表现出优劣,此种情况也直接与油品性质有关,所以合理选用粘度指数改进剂很重要。表 45 列出几种粘度指数改进剂的性能综合评价。

表 45 粘度指数改进剂性能评价<sup>[94]</sup>

| 品种和性能 | 聚异丁烯 | 聚甲基丙烯酸酯 | 乙丙共聚物 | 丁苯共聚物 |
|-------|------|---------|-------|-------|
| 增粘能力  | 差    | 良       | 良     | 良     |
| 粘温性能  | 良    | 优       | 良     | 良     |
| 低温粘度  | 差    | 优       | 良     | 优     |
| 剪切稳定性 | 优    | 差       | 良     | 优     |
| 热安定性  | 差    | 一般      | 优     | 优     |

#### 7.4. 清净和分散添加剂

清净分散剂是润滑油所用添加剂中耗量最大的一类,几乎占了润滑油添加剂的一半还多。清净分散剂主要在于保持油中不溶性燃烧产物呈悬浮状态,防止树脂状和沥青状氧化产物凝聚成固体颗粒。因此,便可以防止在金属表面生成沉积物。润滑油变稠以及积聚油泥;另外,由于这种添加剂的中和作用,也防止了各种酸性产物所引起的腐蚀性侵蚀。

金属型清净添加剂由于能满足内燃机油的性能要求,长时期来得到广泛的利用。随着高性能汽油发动机和重负荷柴油发动机的问世,具有特殊分散性的无灰型分散添加剂便在各种内燃机油中大量应用。近代优质内燃机油中,均采取金属型清净剂与无灰分散剂复合使用的方法,才能满足油品的使用要求,而且无灰添加剂的使用,呈现较快增长的趋势。

从总体上说,清净分散剂或清净剂的分子结构有 3 个组成部分。

(1) 亲水的极性团 包括磺酸根、羟基、巯基、羧

基、酰氨基等。

(2) 亲油的脂肪链 如环烷链、烷基芳基等。

(3) 一种或几种金属离子, 或者为不含金属的胺基钙、钡、镁、锌、铅等属于添加剂中使用的金属离子。清净分散剂可以分成下列各种类型。

#### 7.4.1. 羧酸盐类

环烷酸钙、钡、镁、铅是较早使用的清净分散剂, 此外, 还有二氯硬脂酸钙、苯基硬脂酸钙等。此类添加剂对润滑油有促进氧化的作用, 已被其他添加剂所代替。

#### 7.4.2. 磷酸盐

磷酸盐是清净分散剂中的一个类别, 分为石油磷酸盐和合成磷酸盐两种。石油磷酸盐取自白油生产过程的副产品石油磷酸。合成磷酸则来自十二烷基苯生产过程的副产品二烷基化或多烷基化产物的进一步磺化。

磷酸盐可以制成钙盐、钡盐或镁盐。

磷酸盐的碱性组分含量(即碱值), 可随分子中金属比的改变而制得各种碱度的磷酸盐, 它的清净分散性能各有不同, 可以适应各种使用要求。低碱度磷酸盐的碱度约 25, 金属比为 1.6, 具有较好的烟灰分散性; 高碱度磷酸盐的碱度约 200~300, 金属比为 10, 具有较好的中和能力和高温清净性; 超高碱度磷酸盐的碱度在 400 以上, 金属比为 20, 它的清净分散性能得到进一步改进。此外, 还有一种中碱度磷酸盐, 碱度为 150, 金属比为 3~5, 可以提供油的储备碱度, 改善油品使用性能。

80 年代以来, 由于炼油工艺的改进以及采用加氢方法生产白油等原因, 产自石油组分的石油磷酸盐有日趋减少之势, 相反, 合成磷酸盐的品种和数量日趋增多, 产品的清净分散性相当好, 但是对于生产工艺中的环保要求可以大有改善。

#### 7.4.3. 酚盐、硫代酚盐和水杨酸盐

酚盐在 30 年代后期已成为润滑油清净剂的一个品种, 它的亲油基团为分子量为 200~300 的烷基芳基。羟基是极性基团, 制备成钡盐或钙盐。具有清净分散性和一定程度的抗氧抗腐蚀性。硫代烷基酚盐在分子中引入极性较强的基团, 使各项性能进一步提高, 还具有一定的抗磨性, 并且原料易得, 生产较易实现, 迄今已形成了硫代烷基酚盐为代表的主流产品。在使用中发现它和磷酸盐的协同效应较好, 可以互相弥补缺点。

水杨酸盐与酚盐在结构上近似, 为含有芳烃羟基的羧酸盐, 例如烷基水杨酸钙。在发动机中所呈现的高温清净性明显优于一般酚盐, 还具有一定的抗氧性, 可与其他添加剂配制成内燃机油。

#### 7.4.4. 硫代膦酸盐

此种类型的添加剂 40 年代初得到开发与应用。它是

用低分子量的聚异丁烯(分子量 500~2000)进行硫磷化, 再与碱金属反应而成, 常制备成钡盐。由于烃基的链较长, 具有较好的分散性和低温分散性, 故在无灰分散剂问世以前, 常在汽油机油中使用, 可以起到分散低温油泥的作用。但是, 热安定性较差, 不适用于高压压缩比柴油机中。

#### 7.4.5. 丁二酰亚胺型无灰分散剂

丁二酰亚胺型无灰分散剂是内燃机油所用无灰分散剂中应用最广泛的添加剂, 它是由分子量约 1000~3000 的烃基(一般为低分子聚丁烯或聚丙烯)与顺丁二烯二酸酐反应生成物, 再与三亚乙基四胺或四亚乙基五胺的多亚烷基多胺进行酰胺化反应而得。这种分子结构上的特点, 使这种剂具有较强的清净分散性, 特别是分子中的碱性氮结构, 可以对低温油泥和低温沉积物等起到抑制作用。发现丁二酰亚胺的氨基或酰氨基与机油以及燃料的含氧化物形成了氢键, 达到钝化和阻止了进一步聚集生成沉淀。另外, 在油品中还发现, 在高的热负荷发动机油中过量使用金属型清净分散剂, 会引起排气阀门磨损, 火花塞污染, 造成发动机操作不正常。同时, 在城市中经常处于停停开开的汽车所生成大量油泥的清净分散才能保证油路畅通。面对这两个现实问题, 促使无灰分散剂的开发并得到广泛应用。可以说, 如今各种高档发动机油中, 无灰型清净分散剂处于举足轻重的位置。

在无灰分散添加剂中还有一类名叫甲基丙烯酸酯的聚合型无灰分散剂, 这类添加剂的分子量宜在 10 万以下, 它同时还具有粘度指数改进剂的效果。从某种意义上说, 它是一种具有分散性的增粘剂或粘度指数改进剂。这类添加剂在汽油机中呈现良好的分散性, 但在高热负荷柴油机中由于热稳定性较差, 容易生成漆膜。

#### 7.5. 抗磨剂<sup>[89]</sup>

减少摩擦、降低磨损、防止烧结是油品抗磨性的 3 个基本要求。根据机械运转的情况, 对油品抗磨性的要求有所侧重。改善和提高油的抗磨性必须使用各种抗磨添加剂。抗磨剂实质上包括了油性剂(又称减摩剂)、抗磨剂和极压抗磨剂。

油性剂一般借助于在摩擦面上的物理吸附和化学吸附。后者的吸附能大于物理吸附, 吸附膜也较牢固, 乃能形成一层薄膜, 起到减摩作用。脂肪酸、脂肪醇、各种酯类是几种常用的油性剂。加有脂肪酸的油中, 往往物理吸附和化学吸附同时存在。油性剂或减摩剂的最大效果便是可以有效地减少摩擦面间的摩擦系数, 对于减少设备的动力消耗有明显作用。

抗磨剂和极压抗磨剂较难绝然分清。一般, 把在边界润滑条件下能吸附在金属表面且能与金属表面起反应, 形成吸附膜或反应膜, 防止金属表面磨损的添加剂称作

抗磨添加剂。但是,在极压条件下,金属表面承受极高的负荷甚或频繁的冲击性高负荷,大面积金属表面直接接触,同时也产生大量的热,一般抗磨剂也起不到作用,此时,有些添加剂能与金属表面起化学反应,生成化学反应膜,能防止金属表面擦伤和焊结,这种添加剂便称作极压添加剂。图21显示了这3种抗磨剂的定性的区别<sup>[90]</sup>。

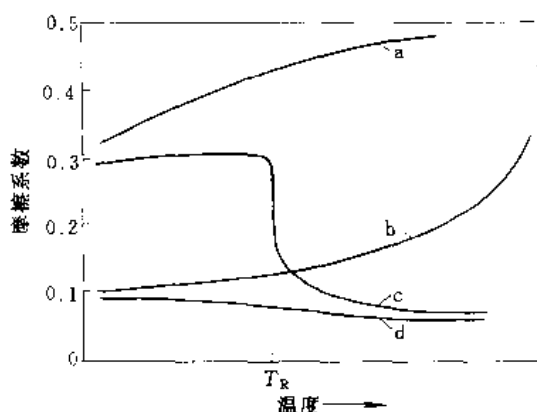


图21 不同润滑剂的摩擦特性与温度的关系

a—液体石蜡；b—脂肪酸；c—极压润滑剂；  
d—极压润滑剂与脂肪酸的复合配方

当达到温度  $T_R$  时,这种润滑剂能与金属表面起化学反应

### 7.5.1. 含硫极压抗磨剂

这是一类应用广泛的极压抗磨剂,以有机硫化物为主。在苛刻的摩擦条件下,能与金属表面发生化学反应生成金属硫化物膜,即硫化铁等含硫无机膜,起到极压条件下的极压抗磨作用。硫化铁膜的熔点高达700℃,水解安定性也好,但摩擦系数较大是其缺点。

应用较多的为硫化异丁烯,这是70年代起开发成功的新型高含硫极压抗磨剂。含硫量达40~42%。油溶性好,热稳定性也好。已经广泛用于各种齿轮油、液压油和金属加工油等。二烷基二硫化物、硫化萘烯、亚乙基双丁基等从40年代起已开始应用于齿轮油,含硫量也可达25%以上,但由于油溶性差、在油中易沉淀析出等原因,目前比较少用。

作为含硫的一般抗磨剂,还有硫化植物油、硫化棉子油烯烃、硫化烯酯、硫化鲸鱼油等,它们的含硫量均在10%左右,可以作为油性剂和抗磨剂在各种工业润滑油中广泛使用。其中硫化鲸鱼油曾显赫一时,在各项性能上也具有特长。从70年代起禁止捕鲸,现已有硫化脂类及脂和烯烃混合硫化物作为硫化鲸鱼油的代用品。

### 7.5.2. 含磷极压抗磨剂

磷酸酯类为较常用的含磷极压抗磨剂。早期认为在边界润滑条件下,能与金属形成金属磷酸铁的低共熔合金这种化学抛光作用,减少金属之间的摩擦和磨损。其

后,又发现它与金属反应形成了磷酸铁膜,且它的抗磨作用在于生成酸性磷酸酯后,在金属表面形成有机金属磷酸盐,最后,在极压条件下,进一步反应生成了无机的亚磷酸铁膜,起到极压抗磨作用。显然,磷酸酯类是兼具油性剂作用的一种极压抗磨剂。

较常用的磷酸酯类极压抗磨剂有:二油基磷酸酯、二月桂基磷酸酯;三丁基亚磷酸酯、二正丁基亚磷酸酯;三甲酚磷酸酯等。酸性磷酸酯的极压抗磨性能一般均优于中性磷酸酯。但是,要注意它对油品中其他添加剂起反应或生成沉淀等副作用。故有时还以使用中性磷酸酯较妥。70年代以来,为了改善磷酸酯类添加剂的配伍性,开发了硫代磷酸酯的含氯衍生物,如二烷基二硫代磷酸复酯铵盐、二烷基二硫代磷酸铵盐等。在性能上具有极压抗磨性、热安定性、铜腐蚀性小等优点,已在齿轮油等油中应用。

### 7.5.3. 含氯极压抗磨剂

含氯极压抗磨剂取其极压条件下,发生分解,碳-氯键断裂,在金属表面生成氯化铁膜( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ )。这种膜有点类似石墨和二硫化钼的层状结构,剪切强度低,摩擦系数小。但氯化铁膜的熔点低(氯化亚铁600℃,氯化铁300℃)。在高温下易产生化学磨损。也容易发生水解,生成氢氧化铁、氧化铁,放出氯化氢,不但失去润滑性,还会引起金属的腐蚀。

为了防止热解或水解而生成氯化氢,试图把氢原子全部用氯原子置换的化合物作含氯的极压抗磨剂,计有六氯环戊二烯、四氯苯二甲酸与脂肪酸的合成产物等。但是,迄今为止,含氯极压抗磨剂中仍以含氯33~70%的氯化石蜡为最常用的极压抗磨剂。此外,还有五氯联苯、氯化脂肪酸等氯化物。

### 7.5.4. 有机金属盐极压抗磨剂

环烷酸铅和二烷基二硫代磷酸锌是两个具有代表性的有机金属盐极压抗磨剂。

环烷酸铅宜与含硫化物复合使用,以便在极压条件下和硫反应生成硫酸铅、硫化铅极压膜才能起到抗磨作用。由于环烷酸铅在80℃以上会发生分解,遇水容易乳化,溶解性也不好,污染环境,对人体有毒等原因,有的国家已禁止使用。

用作抗磨剂的二烷基二硫代磷酸锌,应选用仲醇制备的二烷基二硫代磷酸锌盐,广泛用于齿轮油和液压油中。它在摩擦条件下受热会放出硫化氢、硫醇、硫化物、二硫化物,还会生成高聚合物,起到极压抗磨作用。

除了二烷基二硫代磷酸锌外,二烷基二硫代磷酸锑、二烷基二硫代氨基甲酸锑或铜也均有良好的极压抗磨作用。

### 7.5.5 硼酸盐极压抗磨剂

硼酸盐的极压抗磨作用与上述含活性元素的添加剂迥异。它在摩擦条件下,由于金属表面带电,使硼酸盐粒子产生电泳而沉积于金属面间,形成极压膜。这种膜具有弹性且粘附力很强,但比基础金属软,容易剪切,起到能承受冲击负荷的无机润滑膜作用。硼酸盐热稳定性好,无毒;但硼酸盐微溶于水,不宜用于接触水的设备。常用的硼酸盐有偏硼酸钠、偏硼酸钾、三硼酸钾等。这些无机硼酸盐是通过分散剂磷酸盐、羧酸盐、烯基丁二酰亚胺等将无机硼酸盐以平均直径为  $0.1\mu\text{m}$  的微粒分散到矿油中而得到的。

为了解决硼酸盐的耐水性,近年来开发了硼酸酯等有机硼极压抗磨剂。

### 7.6 防锈添加剂

金属在大气中受到潮湿度、水分以及碳酸气等的影响,通过氧化所生成的棕红色或棕色的锈斑即为金属的生锈。其实质为大气腐蚀现象。这些锈斑乃水滴在金属表面时,由于产生微电池的电化学效应而生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。防锈添加剂属于强表面活性物质,可以牢固地吸附在黑色金属表面而不受水汽的侵入,达到防锈的目的。防锈剂的分子结构,呈现一端是很强的极性基团,具有亲水性质,另一端是非极性的烷基,具有疏水性质。加在油中的防锈剂,就是利用极性基团对金属表面的强吸附力,在金属表面形成紧密的单分子或多分子保护层起到防锈作用。另外,溶解防锈剂的基础油,借助范德华引力,与防锈剂非极性基团协同作用,使吸附膜更加细密牢固。

常用的防锈剂有磷酸盐类、羧酸及其盐类、酯类、有机磷酸盐类、含氮杂环化合物等。

#### 7.6.1 磷酸盐类

石油磷酸钡、合成型的二壬基萘磺酸钡、烷基苯合成磺酸钡均有较优良的防锈效果,其中抗海上的盐雾防锈性尤为特出。磷酸盐类防锈剂适用于室外封存等较苛刻条件下的防锈。

石油磷酸钠等钠盐类也有一定的防锈性,但同时还具有油溶性的乳化剂,可以配制成可乳化和清洗性的防锈乳化油而用于特定防锈产品中。

#### 7.6.2 羧酸及其盐类

十二烯基丁二酸有很强的防锈性,它与磷酸钡有较好的防锈协合效应,满足黑色金属在苛刻条件下的防锈目的。

环烷酸锌系从石油环烷酸中制得,它与石油磷酸钡复合使用,可满足钢件和铜件的封存防锈用途。

*N*-油酰肌氨酸十八胺盐是一种浅黄色油溶性防锈剂,与石油磺酸钡或咪唑啉复配后,适用于钢、铁、铜等组合件的封存防锈。

属于这类防锈剂的还有羊毛脂镁皂、氧化白油、氧化石油脂钡皂等。

#### 7.6.3 有机磷酸盐

烷基磷酸有机铵盐和咪唑啉盐,对钢、铸铁、铜、铝、镁等金属有较好的防锈效果。此类防锈剂除具有防锈性外,还有抗磨性能,是一种多效添加剂。双十二烷基磷酸三乙基十七烯基咪唑啉盐已在封存防锈油中广泛应用。

#### 7.6.4 酯型防锈剂

羊毛脂是应用得最早和较多的防锈剂,主要用于各种软膜状外部封存防锈油中。将羊毛脂磺化再皂化制成羊毛脂磺酸盐(钙皂),可以得到防锈性更优于羊毛脂的防锈剂,是各种工序间防锈油和封存防锈油的优良防锈剂。

山梨糖醇酐单油酸酯(斯盘-80)是一种具有乳化性的防锈剂。常与石油磺酸钡等防锈剂复合使用。

#### 7.6.5 含氮杂环化合物

苯并三氮唑是铜和有色金属的常用防锈剂。它对油的溶解性差,必须借助各种助溶剂使其溶解和分散在油中。

噻二唑类衍生物也是一种铜的防锈剂。除了防锈性外,此类衍生物还兼有抗氧和抗磨作用。

### 7.7 抗泡剂

润滑油使用时泡沫生成过多会影响油品的润滑性,同时,由于空气与油的密切混合,也会加速油品的氧化变质。泡沫的安定性与油的粘度和表面张力有关,实质上与油的精制深度和所用添加剂的性质有密切关系。油中未除尽的杂质,油品中所加入的清淨分散剂、极压抗磨剂、防锈剂等均能促进油品的发泡倾向。抗泡剂的分子能吸附在形成的泡膜上,形成不安定的气泡膜,达到破坏泡沫即消泡的目的。

最常用的抗泡剂是甲基硅油。在油中加入  $0.001\sim 0.0001\%$  即能收到良好的防泡沫或消泡效果。所选用的硅油应是油不溶性的(如甲基硅油),使之呈小于  $10\mu\text{m}$  的细滴分散于油中。为此,要用强力搅拌和分散的胶体磨等加工手段。

80年代起,研究开发了聚丙烯酸酯型的非硅抗泡剂。它和甲基硅油相比,还能改善油品的空气释放性,在油中的溶解度也较好。

## 7.8. 乳化剂和破乳化剂

这类添加剂均属表面活性剂。作为乳化剂时,可以通过减小表面张力使之形成水包油型乳化液。这类添加剂分子上同时具有疏水和亲水的官能团。其中疏水官能团由烃类组成(烷基等);亲水部分则分成阴离子型、阳离子型和非离子型 3 种。调节疏水和亲水官能团的比例,可以制得各种 HLB(亲水亲油平衡)值的表面活性剂。此类添加剂常应用于淬火、防锈和金属加工以及一些工业润滑油中。乳化剂的效果,还和水的 pH 值、硬度和温度有关,应在选用时加以注意。

阴离子乳化剂较常用的有:石油磺酸盐,十二烷基苯磺酸盐,油酸,妥尔油脂肪酸以及环烷酸盐类等。磺化蓖麻油皂也是早期常用的乳化剂。

阳离子乳化剂较常用的有长链烷基进行烷基化的铵盐,如氯化二甲基十二烷基苄基铵、咪唑盐、烷基铵盐等。

非离子型乳化剂是发展快、种类多也愈益重要的乳化剂。含聚环氧乙烷原子团的乳化剂使用较普遍。例如烷基聚二醇、烷基芳基聚乙二醇、酰基聚乙二醇、烷基氨基聚乙二醇、酰基氨基聚乙二醇等。

破乳化剂也属于表面活性剂。润滑油在使用时与水接触会形成稳定的油包水型乳化液,便无法正常润滑。这时应加入破乳剂,改善其表面张力,转变成不稳定的水包油型乳化液,达到分水目的。二壬基萘磺酸盐、四聚氧亚丙基衍生物等均可用作破乳剂。破乳剂的 HLB 值一般在 9.4~12.4 之间。

## 8. 金属加工润滑剂<sup>[191~193]</sup>

金属加工油(液)是指多种不同的金属加工过程中所使用的液体。金属加工是通过成形、机械加工,焊接、铸造过程来制造零件、机器的构件,通过塑性变形改变金属毛坯形状或除去多余的金属。前一过程是毛坯的塑性变形,后一过程则主要是多余金属的除去或切削。这些过程相应地分为无屑成形(无屑加工)和有屑成形(机械加工)。金属有屑成形即金属的切削过程,如车、铣、拉、钻、切磨、抛光以及电蚀加工等,都是以一定的速度和足够大的力通过某种工具或研磨对材料进行加工,将多余金属以碎屑的形式除去。金属无屑加工过程如锻造、轧制、挤压、拉拔、薄板成形等是通过塑性变形制成金属件。

根据 ISO 公布的金属加工润滑剂分类标准,此类润滑剂属于要经过机械切削等除去金属和经过冲压、挤压等成型金属所需的润滑剂。这主要指切削与成型用油(液)两大类。实际上,加工过程还使用了热处理的淬火液、加工过程和终了用的金属防锈液及洗涤液等。

据统计,1989 年世界金属加工润滑剂总消费量约  $17.9 \times 10^5 \text{ m}^3$ ,占工业润滑油总消费量的 21.3%。在金属加工过程用油中切削液及成型液分别占 52% 和 28%,是

金属加工过程的主要油品。

### 8.1. 分 类

#### 8.1.1. 按润滑性能分类

根据 ISO 6743/7《润滑剂、工业用油和有关产品(L 类)的分类第 7 部分·M 组(金属加工)》,金属加工润滑剂分为两大类和 17 个品种:

(1)首先要求润滑性的加工工艺,即用于切削、研磨或放电等金属除去工艺;用于冲压、深拔、压延、强力旋压、拉拔、冷锻和热锻、挤压、模压、冷轧等金属成型工艺,分类如下:

- MHA 具有抗腐蚀性的液体
- MHB 具有减摩性的 MHA 型液体
- MHC 具有极压性 (EP) 无化学活性的 MHA 型液体
- MHD 具有极压性 (EP) 有化学活性的 MHA 型液体
- MHE 具有极压性 (EP) 无化学活性的 MHB 型液体
- MHF 具有极压性 (EP) 有化学活性的 MHB 型液体
- MHG 用于单独使用或用 MHA 液体稀释的脂、膏和蜡
- MHH 皂、粉末、固体润滑剂或其他混合物

(2)首先要求冷却性的加工工艺,即用于切削、研磨等金属除去工艺;用于冲压、深拔、冷锻和热锻、挤压、模压等金属成型工艺,分类如下:

- MAA 与水混合的浓缩物、具有防锈性乳化液
- MAB 具有减摩性的 MAA 型浓缩物
- MAC 具有极压性 (EP) 的 MAA 型浓缩物
- MAD 具有极压性 (EP) 的 MAB 型浓缩物
- MAE 与水混合的浓缩物,具有防锈性半透明乳化液(微乳化液)
- MAF 具有减摩性和(或)极压性 (EP) 的 MAE 型浓缩物
- MAG 与水混合的浓缩物,具有防锈性透明溶液
- MAH 具有减摩性和(或)极压性 (EP) 的 MHG 型浓缩物
- MAI 润滑脂和膏与水的混合物

#### 8.1.2. 按化学组成分类

按照 ASTM D2881,对金属加工液的不同化学组成可划分为五大类:

- (1)油和油基液体
  - a. 矿油
  - b. 脂肪油
  - c. 复合油
- (2)乳化液和分散型液体
  - a. 水包油型(溶解型)



- b. 油包水型
- c. 胶体乳化液
- d. 分散型
- (3) 化学溶液 (胶体或真溶液)
  - a. 有机型
  - b. 无机型
  - c. 混合型
- (4) 固体润滑剂
  - a. 粉状
  - b. 透明膜
  - c. 脂和糊状物
  - d. 干膜
- (5) 其他
  - a. 氯化非油状物
  - b. 硫化非油状物
  - c. 上述 a、b 的混合物
  - d. 有机物如醇、醚、磷化物等

### 8.1.3. 按使用范围产品品种分类

在 ISO 6743/7 分类标准中 17 个品种可用于切削、研磨、电加工、薄板成型、挤压、拉拔、锻压和轧制等 8 种金属加工工艺过程。在此分类中一种类型油可以满足一个以上的工艺要求,如 MHB 可以满足 6 种工艺要求, MHE 和 MAB 分别都可满足 4 种工艺要求。表 46 列出了 17 种品种按使用范围的分类。

表 46 按使用范围 M 组产品品种分类表

| 品种  | 切削 | 研磨 | 放电加工 | 薄板成型 | 挤压 | 拔丝 | 锻造模压 | 轧制 |
|-----|----|----|------|------|----|----|------|----|
| MHA | ○  |    | ○    |      |    |    |      | ○  |
| MHB | ○  |    |      | ○    | ○  | ○  | ○    | ○  |
| MHC | ○  | ○  |      | ○    |    | ●  | ●    |    |
| MHD | ○  |    |      | ○    |    |    |      |    |
| MHE | ○  | ○  |      | ○    | ○  |    |      |    |
| MHF | ○  | ○  |      | ○    |    |    |      |    |
| MHG |    |    |      | ○    |    | ○  |      |    |
| MHI |    |    |      |      |    | ○  |      |    |
| MAA | ○  |    |      | ○    |    |    |      | ●  |
| MAB | ○  |    |      | ○    |    | ○  | ●    | ○  |
| MAC | ○  |    |      | ●    |    | ●  |      |    |
| MAD | ○  |    |      | ○    | ○  |    |      |    |
| MAE | ○  | ●  |      |      |    |    |      |    |
| MAF | ○  | ●  |      |      |    |    |      |    |
| MAG | ●  | ○  |      | ●    |    |    | ○    | ○  |
| MAH | ○  | ○  |      |      |    |    | ○    |    |
| MAI |    |    |      | ○    |    | ○  |      |    |

注: ○为主要使用; ●为可能使用。

## 8.2. 介质状态

### 8.2.1. 油型

包括矿物油、植物油、动物油和它们的混合物,通常加入含硫、磷氮的极压抗磨添加剂,具有良好的润滑性,用在负荷特别大的工序,但冷却的作用很小。考虑到含硫、含氯添加剂有毒,影响操作人员健康,目前采用惰性极压剂 (PEP),也可以起到同样的作用。它是一种油溶性磺酸盐,是以物理吸附的作用在金属表面生成润滑膜。

### 8.2.2. 可溶性油

可溶性油的生产量也很大,在美国,这种油的生产量大体和油基型的量相等,它含有 80% 以上的油,加入乳化剂、添加剂和水,形成不透明的乳化液,胶体颗粒大于  $1\mu\text{m}$ ,既具有油基金属加工润滑剂所具有的良好润滑性,又具有水的良好冷却性能,同时减少着火的危险。使用时要用水稀释,比例大约是 1~5% 的可溶性油加入 99~95% 的水中。它的缺点是容易受生物变质,因此需很好设计配方,使其具有防锈和防止生物繁殖的性能,同时还要能循环使用,废液容易处理。这些性能往往比可溶性油金属加工性还重要。可溶性油对于铁及非铁金属的加工都能用。pH 通常保持 9 以上。

### 8.2.3. 半合成液

基本上是水溶液,含有少量油 (10~30%),乳化颗粒很小 ( $0.05\sim1.0\mu\text{m}$ ),并加入乳化剂 (10~20%) 与其他添加剂 (10~20%)。半合成液的冷却性能比可溶性油好,但润滑性不如可溶性油。半合成液的外观与乳化颗粒的大小有关,一般情况是半透明,使用时也要稀释,稀释比与可溶性油相同。

### 8.2.4. 合成液

是一种不含油的透明水溶液,添加剂加入量可达 50%。使用时也要稀释,即将 2~10% 的合成液加入到 90~98% 的水中,具有极好的冷却和清洁作用,其润滑性能根据加入的添加剂不同而异。合成液容易过滤和循环使用,不容易变臭,不会造成皮肤发炎。

表 47 列出了 4 种金属加工液的区别。

表 47 4 种金属加工液的比较

| 类型   | 含油量, % | 乳化液颗粒大小, $\mu\text{m}$ | 外观    |
|------|--------|------------------------|-------|
| 油型   | 100    |                        | 透明    |
| 可溶性油 | 60~90  | $>1$                   | 乳白色   |
| 半合成液 | 10~30  | 0.1~1.0                | 乳状蓝色  |
|      |        | 0.05~0.1               | 半透明灰色 |
|      |        | $<0.05$                | 透明    |
| 合成液  | 0      |                        | 透明    |

### 8.3. 作用及性能评定

#### 8.3.1. 切削液

切削液在金属加工过程中主要起冷却、润滑、防锈和清洗作用。

(1) 冷却作用 金属切削加工中, 由于切削区产生大量热, 如不及时除去, 则会加速刀具磨损、工件发生变形, 影响加工件表面的质量和精度。大量喷淋在加工件表面的切削液可带走产生的热量。由于水的导热系数、汽化热和比热容比油大, 因此水基切削液比油基的冷却作用要强。

(2) 润滑作用 使用切削液目的是为了减少前刀面与切削、后刀面与工件表面之间的摩擦, 降低切削力, 提高刀具的耐用度及工具表面的质量。润滑性的好坏通常与切削油的渗透性、形成润滑膜的能力和膜的强度有关, 这又与加入的添加剂种类有关。

(3) 防锈作用 主要是保证金属加工工序间停留期间使工件、机床、刀具不受周围介质(氧、水分、手汗)的腐蚀。切削油的防锈性与加入的防锈添加剂的品种与数量有关。

(4) 清洗作用 防止加工过程中产生的细小切屑及粉末的粘和或粘附到工件、刀具和机床上, 影响加工件质量和刀具及机床的使用。利用切削液的液流的机械清洗作用将这些油屑和粉末冲走。切削液的清洗性与加入的表面活性剂有关。

#### 8.3.2. 成型加工润滑剂

成型加工润滑剂的作用有以下几个方面:

(1) 减少或控制摩擦, 对被加工金属和工具起润滑、冷却作用, 从而减少动力消耗。

(2) 减少模具磨损, 延长工(模)具使用寿命。

(3) 改善加工金属表面质量和公差, 并提高光洁度。

(4) 控制温度。控制加工件在加工过程中的热损失所造成的温度梯度以减少加工变形, 对冷却加工过程中产生的热量起均匀的散热作用, 也能起隔热作用, 以防止加工件急冷和模具的热冲击。

(5) 保护加工金属表面不受氧化或锈蚀。

#### 8.3.3. 金属加工润滑剂的性能评定

英国 IP、德国 DIN 和日本 JIS 及美国 ASTM 都规定了一套金属加工液的理化性能评定方法, 例如粘度、闪点、倾点、防锈性能、泡沫特性、pH 试验、乳化稳定性、抗菌性评定等。

切削液的使用性能评定通常用三级评定, 即:

- 实验室摩擦试验机(四球及 Falex 机);
- 典型的切削评定, 如 Falex 8 型、钻孔车、砂轮

法等;

- 现场使用试验。

成型加工液的使用性能评定有: 平底杯深拔试验(flat-bottom cup test); 圆拱张拉成型试验(dome stretch test); 薄板拉拔试验(strip draw test); 点接触摩擦试验(ball on 3-disk test)。

### 8.4. 组成

金属加工润滑剂有几百个品种, 按其组成可分为简单型、脂肪型和极压型。简单型除润滑和冷却作用外, 还具有防锈抗腐作用; 脂肪型是在简单型的基础上再加入油性剂, 具有减摩作用, 以保持金属表面光洁度和延长刀具使用寿命; 极压型则是在简单型基础上加入极压剂和油性剂, 用于高负荷操作。表 48 列出了金属加工液的添加剂加入类型。表 49 列出了常用的添加剂。

表 48 各类金属加工液所含添加剂类型

| 添 加 剂          | 油型 |   |   | 可溶性油 |   |   | 半合成液 |   |   | 合成液 |   |   |
|----------------|----|---|---|------|---|---|------|---|---|-----|---|---|
|                | A  | B | C | A    | B | C | A    | B | C | A   | B | C |
| 防锈剂            | ✓  | ✓ | ✓ | ✓    | ✓ | ✓ | ✓    | ✓ | ✓ | ✓   | ✓ | ✓ |
| 杀菌剂            |    |   |   | ✓    | ✓ | ✓ | ✓    | ✓ | ✓ | ✓   | ✓ | ✓ |
| 乳化剂            |    |   |   | ✓    | ✓ | ✓ | ✓    | ✓ | ✓ |     |   |   |
| 偶合剂            |    |   |   | ✓    | ✓ | ✓ | ✓    | ✓ | ✓ |     |   |   |
| 脂肪酸、皂          |    | ✓ | ✓ |      | ✓ | ✓ |      | ✓ | ✓ |     | ✓ | ✓ |
| 硫、磷、氯及 PEP 极压剂 |    | ✓ |   |      | ✓ |   |      | ✓ |   |     | ✓ | ✓ |
| 水溶性聚合物及极性化合物   |    |   |   |      |   |   |      |   | ✓ |     | ✓ | ✓ |

注: A 简单型; B 脂肪型; C—极压型。

表 49 金属加工润滑剂常用基础油及添加剂

| 种 类     | 成 分                                                                          |
|---------|------------------------------------------------------------------------------|
| 基础油     | 矿物油: 煤油、柴油、润滑油<br>合成油: 聚烯烃、烷基苯、酯类油                                           |
| 油性剂     | 动植物油、脂肪酸、高级醇、合成酯类                                                            |
| 极压剂     | 含氯添加剂: 氯化石蜡、氯化脂肪、氯化脂肪<br>含硫添加剂: 硫化矿物油、硫化脂肪、硫化烃类、硫醚; 含磷添加剂: 磷酸酯、磷酸盐、亚磷酸酯、亚磷酸盐 |
| 防锈剂     | 其他: 硼化物、钼化物<br>磺酸盐、环烷酸盐、羧酸、胺类、磷酸盐、醇胺盐、硼酸盐、钼酸盐、多元酸酯、酰胺                        |
| 抗氧化剂    | 屏蔽酚、胺类、含硫化合物                                                                 |
| 有色金属防腐剂 | 苯并三唑、噻唑、咪唑啉及其衍生物                                                             |
| 抗烟雾剂    | 聚异丁烯                                                                         |
| 降凝剂     | 氯化苯、聚甲基丙烯酸酯                                                                  |
| 杀菌剂     | 噻唑、酚类、N-水杨酰替苯胺类                                                              |
| 抗泡剂     | 有机硅、高级醇、聚醚                                                                   |

续表

| 种 类   | 成 分                                                             |
|-------|-----------------------------------------------------------------|
| 偶合剂   | 异丙醇、乙二醇、多元醇                                                     |
| 表面活性剂 | 脂肪酸皂、羧酸类、脂肪酸醇胺盐、硫酸酯类及其碱金属盐、磺酸盐、烷基酚或脂肪醇的聚氧乙烯醚、酰胺及其环氧化物、磷酸酯、多元醇酯类 |

## 8.5 使用管理

金属加工润滑剂的使用管理是一项十分重要的工作,主要包括:选用合理;水质控制;使用中质量监控;废液处理和经济核算。

### 8.5.1 水质控制

水质的好坏对金属加工液的使用寿命、刀具寿命、加工件的光洁度、起泡性、设备腐蚀、浓缩液的耗用量等都有影响。在使用中由于蒸发,水基液每天都要补加水。由于使用中溶解的固体物含量不断增加,如氯化物、硫酸盐等可促进细菌生长并产生臭味,因此必须控制 pH 值保持 9 左右,以抑制细菌生长和保持防锈性能。

### 8.5.2 使用过程中的质量监控

首先要控制  $\text{pH} > 9$ ,其次要控制加工液的浓度,一般可采用化学滴定法,测定各种组分的情况,如防锈剂、杀菌剂或润滑油的消耗情况,以便及时加以补充调整,保持加工液的性能;第三要控制杂质,使用过程中容易混入油、灰尘、金属屑、细菌等。杂质增多会使加工液变质发臭。可以用沉降、离心、过滤、旋涡分离、聚结等方法 and 设备。除杂油可以用离心、结聚和浮选方法和设备。除细菌可以用巴氏杀菌方法和设备。

如管理得当,乳化液一般可使用 1~2 年。

### 8.5.3 废液处理

由于金属加工液进入灰尘、油、及细菌太多,需在使用时排出一部分废液,并补充新液,保证长期工作。废液处理的方法有:运走处理;化学处理;焚烧;蒸发;超过滤。具体选用方法要根据废液的成分、数量、有害物性质、处理成本而定。

## 9 测试与分析<sup>[10]</sup>

润滑剂的测试与分析十分繁杂,较常用的为物理和化学性质的测试,这是取其不同分子组成所反映的平均性质。此外,为了测定润滑剂的润滑性和预示其在实际应用中的性能,还要进行机械方法的测试和各种引擎试验。

## 9.1 物理性质

### 9.1.1 密 度

石油产品的密度可按照 GB 1884—83 进行测定。它利用密度计法测出 20℃ 密度。20℃ 的密度被规定为石油产品的标准密度。

### 9.1.2 粘 度

粘度是油品的很重要基础性质,并与润滑性和流动性有关。对于剪切应力和剪切速率成比例的牛顿液体,较常用毛细管粘度计,测出它的运动粘度,单位为  $\text{mm}^2/\text{s}$ , GB 265—88 可直接测出油品在  $t^\circ\text{C}$  (常用 40℃ 和 100℃) 时的运动粘度。以  $t^\circ\text{C}$  时的运动粘度乘以  $t^\circ\text{C}$  时的油品密度即得动力粘度,单位为  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

油品的粘度随温度而有很大的变化,这种油品的粘度关系以粘度指数表示之。GB 1995—88 即为石油产品粘度指数算法,可以从 40℃ 和 100℃ 两个温度的实测运动粘度值计算出油品的粘度指数。

### 9.1.3 浊点和倾点

油品冷却到一定温度时,石蜡结晶开始析出而呈现混浊状态,该温度即为油品的浊点;但当继续冷却时,油品能够流动的最低温度,称为倾点。浊点和倾点都反映油品的低温性能。测定方法为 GB/T 3535。

### 9.1.4 闪 点

闪点是可燃性液体的一个标志,从安全使用角度有重大意义。低沸点易燃液体用闭杯法测定 (GB 261—83),高沸点液体则用开口法 (GB 267—88) 测定。

### 9.1.5 苯 胺 点

油品在规定条件下和等体积的苯胺完全混溶时的最低温度称作该油品的苯胺点。它的测定方法为 GB 262—88。油品的苯胺点和油的组成有关,是预示对于密封橡胶件的溶胀性有关;另外,利用苯胺点可以测定油的粘度-压力系数  $\alpha$ 。

### 9.1.6 蒸发损失

油品的挥发性或蒸发损失,对于车用润滑油或增塑剂用油特别重要。NOAK 蒸发损失 (DIN 51581) 已在车用润滑油中应用;ASTM D972 方法也可得到相应数据。

### 9.1.7 蒸 馏

润滑油的蒸馏特性可以通过减压蒸馏方法测定 [SH/T 0165—92]。减压蒸馏方法操作较麻烦。利用 ASTM D2287 气体色谱法模拟蒸馏试验,可以快速地得

到油品的蒸馏曲线。

### 9.1.8 剪切安定性

对于加有油溶性聚合物的石油产品在使用中,抵抗剪切作用,保持其粘度和粘度有关的性质不变的能力,称作油品的剪切安定性。一般用粘度损失率表示。剪切安定性的测定方法计有超声波法(SH/T 0505-92)、齿轮试验机法(SH/T 0200-92)、柴油喷嘴法(SH/T 0103-92)等。

### 9.1.9 表面现象

润滑油特别是加有多种添加剂的油品,在使用或贮存过程中,如接触水和空气,就会生成乳化液或泡沫。因此,要求油品应具有破乳化和消除泡沫或释放空气的能力,才能保证在各种条件下的正常使用。GB/T 7305、SH/T 0191和 SH/T 0256 分别用来测定各种油品的破乳化能力。GB/T 12579 和 SH/T 0308 用以测定消除泡沫和释放空气的能力。

## 9.2 化学性质

### 9.2.1 残炭

在规定条件下,油品在裂解中所形成的残留物称作残炭,以重量百分数表示。此指标反映用于高温油品的生焦倾向。GB 268 和 SH/T 0170 分别表示康氏法和电炉法残炭测定法。

### 9.2.2 硫酸盐灰分

过去较常用的灰分,是在规定条件下油品被碳化后的残留物经煅烧所得的无机物;而硫酸盐灰分是在规定条件下,油品的碳化残留物经硫酸处理,转化为硫酸盐后的灼烧恒重物,两法均以重量百分数表示。硫酸盐灰分测定法更适用于含添加剂润滑油的灰分测定。方法为 GB 2433。但原子吸收光谱、X 射线荧光分析以及发射光谱分析更可以快速直接测定灰分。

### 9.2.3 中和值、酸值、总碱值

中和值是油品酸值或碱值的习惯统称。中和 1g 油品中酸性物质所需的氢氧化钾重量称作酸值,以 mgKOH/g 油表示。总碱值是在规定条件下,中和存在于 1g 试样中全部碱组分所需要的酸量,以相当的氢氧化钾重量,以 mg 表示。测定的方法,分别为 SH/T 0163 和 SH/T 0251。

### 9.2.4 腐蚀性试验

只有含腐蚀性硫的油品的腐蚀性试验已经标准化,这就是铜片腐蚀性试验,方法为 GB/T 5096。

### 9.2.5 水解安定性

含添加剂油品在有水存在时,受热会分解生成沉淀加剧腐蚀性,水解安定性指标即为反映这种能力。大部分烃类润滑油的水解安定性均较好,测定方法为 SH/T 0301。

### 9.2.6 对密封材料配伍性

密封适应性为橡胶等弹性密封体经受油品(主要指液压油)接触后,对其尺寸和机械性能影响的程度和适应的能力。测定法为 SH/T 0305。

### 9.2.7 氧化安定性

油品抵抗大气(或氧气)的作用而保持其性质不发生永久变化的能力。根据氧化安定性可以预测油品的使用寿命及其在使用中的性能。几乎每种油品均有适用的氧化安定性测试设备和测试条件。对于较大多数工业润滑油,较常用 SH/T 0193 和 SH/T 0124 两种方法。前者为氧压力下的旋转氧弹氧化试验,后者为汽轮机油氧化安定性测定法。

### 9.2.8 组成结构分析

对纯矿物油从组成结构上进行鉴定,对于进一步了解油品性质有一定帮助。根据油中组分极性大小,选用合适的吸附剂(例如硅胶等)吸附分离,可以定性或定量地把润滑油分成几个不同组分,然后对其作各种参数的测定,便可以得到不同结构分子类型和数量的数据及其有关性质。ASTM D2549 是这种类型组成结构的标准分析方法。

另外,较通用的环分析方法,利用润滑油的密度、折射率和平均分子量(即  $N-d-M$  法)数据,进行统计分类计算,可以得到  $C_{芳烃}\%$ 、 $C_{环烷烃}\%$  和  $C_{烷烃}\%$  3 组统计平均分子的分布情况。

研究润滑油的组成和结构,还可借助蒸馏、分子蒸馏、渗析以及红外光谱、核磁共振、元素分析、分子光谱、质谱等测试技术,得到进一步的数据。

## 9.3 机械试验测试方法

机械试验测试方法,是在一些专门的试验机上进行的。模拟较苛刻的应力或负荷条件下,评定油品的润滑性质、剪切安定性以及边界摩擦或混合摩擦条件下的磨损性质。

四球机法润滑剂承载能力测定法(GB 3142)是常用的试验方法。四个钢球按等边四面体排列,上球高速(1400~1500r/min)旋转,下面三个球用油盒固定在一起,由下而上对钢球施加负荷。四个钢球均浸没在油中,并在点接触情况下,评定润滑剂的承载能力,包括最大无

卡咬负荷  $P_K$ 、烧结负荷  $P_D$ 、综合磨损值  $ZMZ$  三个指标。最大无卡咬负荷俗称油膜强度以  $P_K$  标示。综合磨损值又称综合磨损指标, 平均赫兹负荷, 或负荷-磨损指数。

梯姆肯法润滑油抗擦伤能力测定法 (SH/T 0532), 也属较通用的试验方法。应用梯姆肯试验机或者环-块试验机测定油品的抗擦伤能力, 以 OK 值表示。OK 值即为钢-钢运动摩擦表面在纯滑动摩擦面上不出现擦伤时的最大负荷。

法来克斯法润滑油极压性能测定法 (SH/T 0187) 和润滑油磨损性能测定法 (SH/T 0188) 是利用 FALEX 试验机。试验是在 1 个钢制轴被浸没在润滑油中的 2 个钢制 V 形块夹住, 并在转动下, 用棘轮装置施加压力, 测定油品的极压性和抗磨损性。

CL-100 齿轮机法润滑剂承载能力测定法 (SH/T 0306) 常用于评定各种齿轮油的承载能力。利用一对符合德国 FZG-A 型或国产 QCL-003 齿轮, 对齿面进行按级加载试验。在各级载荷运转结束后, 对齿面用目测检查和评定, 同时记录和绘制齿面出现的破坏图形。以齿轮从正常磨损进入高度磨损的载荷级定为该润滑剂的失效载荷级。

此外, 还有 SAE 油品试验机、Almen 试验机、LAE 齿轮试验机、FALEX W 型和 W 型试验机等。总之, 根据油品的使用条件选用合适的机械法评定试验机。

#### 9.4. 发动机试验

物理法测试、化学法测试和机械法测试仍不能测定润滑油的全部性质, 还必须在试验台上进行单缸或多缸发动机试验, 或甚至要在汽车上试验, 才能评定发动机油的综合性能, 如清净分散性、防止油泥生成性、氧化安定性、减磨性、防腐性、粘度增稠性、沉积物生成性、耗油量等。试验后的综合性能评定还可以包括: 环和阀系的漆膜和积炭; 发动机内壁、滤油器等处油泥沉积; 活塞环和缸套磨损和轴承腐蚀。此外, 还可以对用过的油进行分析, 以提供油品氧化安定性、添加剂降解、油品被污染程度, 对于多级油还可以观察它的剪切安定性变化等。

经过油品制造、发动机生产和标准化等有关部门的共同努力, 这方面已形成了多种标准评定测试方法。SH/T 0264 为 W-1 单缸的内燃机油高温氧化和轴瓦腐蚀评定方法。SH/T 0265 为 L-38 单缸的内燃机油高温氧化和轴瓦腐蚀评定方法。SH/T 0512 为多缸的 MS 程序 I<sub>D</sub> 的汽油机油低温锈蚀评定法。SH/T 0513 为多缸 MS 程序 II<sub>D</sub> 的汽油机油高温氧化和磨损评定方法。SH/T 0514 为多缸的 MS 程序 V<sub>D</sub> 汽油机油低温沉积物评定方法。SH/T 0262 为 AV-1 单缸的普通柴油机油高温清净性评定方法。SH/T 0263 为 AV-R 单缸的增压柴油机油高温清净性评定方法。GB/T 9932 为 1H<sub>2</sub> 单缸的柴油机油性能评定方法。GB/T 9933 为 1G<sub>2</sub> 单缸的柴油机油性能评

定方法。SH/T 0261 为 1135 单缸的增压柴油机油高温清净性评定方法。

此外, 还有利用动态试验台汽车或行车试验, 以便经过长期试验运转得到接近实际使用状态的油品使用数据。现代化的带温控或空调的动态试验台整车试验的优越性, 就在于可以提供多种严格试验条件下的 (功率、速度、温度、湿度、大气压力等) 油品使用数据。

### 10. 环境保护

润滑油的沸点比较高, 挥发度也很低, 它对环境的污染主要是运输、贮存和使用中的泄漏所造成。润滑油若渗漏入土或流入江河湖海, 便会对地面水和地下水发生污染。

润滑油的组成中, 含有芳香烃、环烷烃、石蜡烃、杂环有机化合物、各种有机或无机的添加剂, 有的甚至含有矿物盐和微量元素。因此, 自然界的氧、水和微生物对于润滑油的降解或称生物降解作用是有限的。因此, 润滑油所引起的环保问题, 已经日益引起人类的关注。除了强调润滑油外泄等污染外, 还应注意用过的废润滑油在处理中所造成的环境污染问题。表 50~52 列出了润滑油的生物降解及其生态毒性水平<sup>[102,103]</sup>。可以看出: 矿物油 (包括白油在内) 的生物降解性均较差, 而且含添加剂的矿物油 (如发动机油) 更劣于矿物油。但是, 废油的生物降解性和生态毒性是尤为突出的 (见表 50~表 52)。

表 50 各种基础油的生物降解性

| 基础油  | 生物降解性, % |
|------|----------|
| 矿物油  | 15~30    |
| 白油   | 28~35    |
| 聚醚   | 12~18    |
| 合成酯类 | 2~100    |
| 植物油类 | 70~100   |

表 51 各类油品生物降解的毒物浓度极限  
(生物降解性)

| 油 品     | 允许浓度, mg/kg |
|---------|-------------|
| 植物油、酯类油 | 无限值         |
| 矿物基础油   | 25 (max)    |
| 发动机油    | 10 (max)    |
| 液压油     | 5 (max)     |
| 废油      | 1 (max)     |

表 52 油品生态毒性——毒化水质水平

| 油 品           | 毒化水平         |
|---------------|--------------|
| 菜籽油、液体石蜡      | WGK=0 (对水无害) |
| 溶剂精制矿物油 (基础油) | WGK=1 (轻微有害) |
| 汽油机油、柴油机油、液压油 | WGK=2 (有危害)  |
| 废油、金属加工冷却液    | WGK=3 (严重危害) |

注: WGK 为水害分类标准 (德国)。评价润滑油添加剂对水污染程度的模拟方法, 共划分成 0~3 级。

生物降解润滑剂, 是 90 年代新一代的“生活圈安全”润滑剂。这种润滑剂产品废弃后, 可以在自然界微生物作用下降解为水和二氧化碳, 达到对环境无害的目的。例如, 为了保护森林资源, 要求链锯润滑剂具有生物降解性; 另外, 在汽车底盘集中润滑系统、铁路轮轨凸缘和转辙机、污水净化设备、水上建筑、挖掘机械、林业机械、粮食和食品机械, 以及农业机械等领域开始推广应用。

严格控制废油的排放, 成了防止环境污染、避免土壤水域受污染以及保护生态平衡的首要考虑因素。另外, 通过简单和有效的加工方法使废油得以再生利用, 成了能源利用和环境保护均有得益的举措。

润滑油在各种苛刻条件下的长期使用过程中, 受到氧化而生成羧酸、羟基酸及其缩合物, 还生成了沥青质、炭渣、油泥以及夹带或泄漏而引起水分和尘埃杂质的混入, 使油品质量变坏, 必须更换。但是, 油品的氧化变质, 据统计只占润滑油总组成的 1~25%, 其余大部分组成仍是润滑油的有用组成, 只要除去那些变质物质和机械混入的杂质后, 仍可作为润滑油使用, 而且其加工收率还相当高。例如废变压器油的再加工收率可达 90%, 各种发动机油最高可达 50%, 一般工业用润滑油也可达 85% 左右。

废油再生工艺约可区分为再净化、再生和再精制。他们的主要示意工艺流程见图 22。

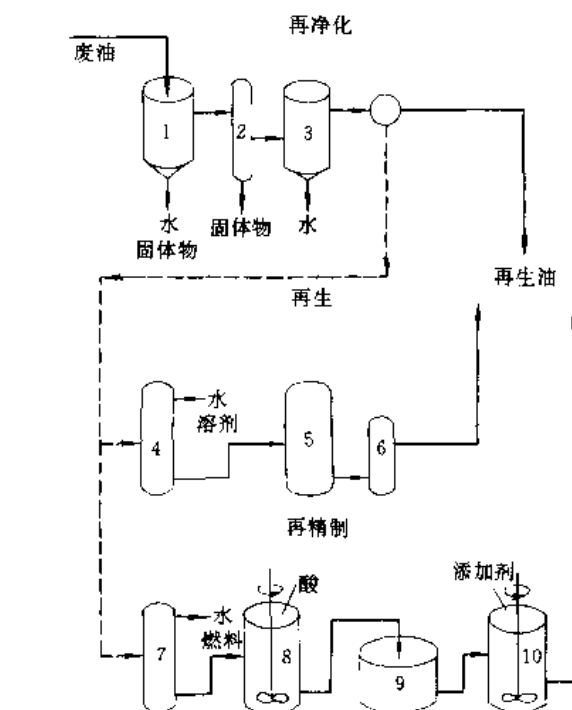


图 22 废油再生工艺流程示意

1—沉降; 2—过滤; 3—脱水; 4, 7—蒸汽萃取;  
5—化学吸附; 6—细滤; 8—酸处理; 9—白土过滤; 10—加添加剂

废油再生加工首先应注意废油的分类收存, 根据废油资源变质程度区别所用加工方法。但是从废油中先分出水分和其他杂质是废油再生的第一步。

从图 22 可以看出, 废油的再净化主要包括充分的沉降以脱除水分和各种固体杂质, 然后再进一步离心过滤和脱水。再净化工艺限于油品变质和受污染程度较轻的油品。由于工艺简易, 可以在油品使用部门随设备随时使用, 保持油品的洁净。

废油再生工艺图中包括在部分真空下利用闪蒸方法除去废油中水分和轻组分如汽油和溶剂等, 紧接着用活性白土等除去油中氧化生成物和添加剂组分, 经过滤后即可得到色泽很浅的再生油。如加入各种添加剂便可得到合格油品。

废油再精制工艺包括经预过滤脱水后 (也可以在真空减压下进行), 经过硫酸精制和白土接触过滤。加工条件选择适当, 可以得到再生油质量接近新的矿油基础油质量, 还可以似新油一样而加入各种添加剂, 这种较苛刻条件下的废油再精制工艺, 过去发展较快且有相当规模的处理量, 但所得酸渣的排放和处理仍存在污染环境等问题。已有许多新的加工方法代替硫酸白土的废油再精制工艺, 如:

丙烷抽提-蒸馏-加氢;  
丙烷抽提-蒸馏-热处理-丙烷抽提-加氢;  
薄膜蒸发-加氢;  
蒸馏-加氢;  
磷酸盐脱金属-加氢;  
溶剂精制-蒸馏-白土处理;  
蒸馏-溶剂精制-白土处理;  
蒸馏-溶剂精制-加氢;  
金属钠处理-薄膜蒸发等。

以上这些少污染或无污染废油再精制工艺, 要根据再精制规模、废油种类和所得再生油合理利用而慎重选用。

## 11. 毒性与安全<sup>[104]</sup>

润滑油中的多环芳香烃化合物 (其中有些属于致癌物) 和所用的添加剂是应予特别注意的组分, 它们对于皮肤可能会产生一定反应。另外, 废油中所含的金属粒子、燃烧产物与润滑油的深度氧化缩合产物会使皮肤的炎症加重。矿物油在水中所允许的最高浓度极限值是控制很严的, 只准在 0.001~0.1mg/L, 以保证水质不致对人类和动物的健康产生公害。

合成润滑油的毒性则决定于它的化合物的性质。

对于在贮运和加工过程中要与食品接触所用的润滑油, 必须用硫酸或加氢等工艺极深度精制的润滑油, 把芳香烃、不饱和化合物、带色物质等全部除尽, 并应使其合乎药典规定。

## 参考文献

- [1] Hans, V., "Supply and Demand of Lube Oils: A Global Perspective", AM88-19, 1988 NPRA Meeting.
- [2] D. 克拉曼著, 张博译, 《润滑剂及其有关产品》, 3页, 烃加工出版社, 北京, 1990年。
- [3] 颜志光主编, 《新型润滑材料和润滑工艺技术》, 上册, 32页, 中国机械工程学会摩擦学分会, 哈尔滨, 1993年。
- [4] 同[3], 18页。
- [5] William, R. L., "New Directions in Lubrication Materials, Wear and Surface Interactions — Tribology in the 80'S", pp. 5~7, p. 484, NASA Lewis Research Center, Noyes Pub., New Jersey, USA, 1985.
- [6] Jacobson, B. O., "An Experimental Determination of the Solidification Velocity of Mineral Oils", *Tr. ASLE*, **17** (4), 290~294 (1975).
- [7] 同[2], 39页。
- [8] 石油化工科学研究院, 《润滑油、脂品种和应用》, 268页, 北京, 1991年。
- [9] Sakurai, T., "The Role of Chemistry in the Lubrication of Concentrated Contacts", *J. Lubric. Technol.*, **103** (oct.), 473~485 (1981).
- [10] Martin, J. M., "Boundary Lubrication with Antiwear Additives", *Tribology International*, **12** (5), 209~213 (1979).
- [11] 中国机械工程学会摩擦学分会, 《润滑工程》, 59页, 机械工业出版社, 北京, 1986年。
- [12] Dorison, A., Ludema, K. C., "Mechanics and Chemistry in Lubrication", pp. 472~520, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- [13] O'Conner, J. J., "Standard Handbook of Lubricating Engineering", pp. 13-1~13-19, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1968.
- [14] 同[11], 71页。
- [15] G. Dobson 著, 林百平译, "加氢裂化基础油——合成油的一个重要类别", 载于《第十三届世界石油会议论文报告集》, 97~105页, 中国石化信息研究所等, 北京, 1992年。
- [16] 石油化工科学研究院, 《润滑油基础油系列标准(试行)及编制说明》, 北京, 1993年。
- [17] Richard, E. B., "CRC Handbook of Lubrication", vol. I, pp. 3~44, CRC Press, Inc. Florida, 1983.
- [18] 竺宝英, 润滑油, **9**(9), 41 (1994)。
- [19] 同[2], 178页。
- [20] 同[8], 43~44页。
- [21] Emil, J. M., "The Need and Benefits of High Performance Engine Oils", in "Interpec. China 91", vol. I, pp. 59~65, International Academic Pub., 1991.
- [22] 同[2], 183页。
- [23] 张金刚, 润滑油, **10**(4), 22 (1995)。
- [24] 同[8], 79页。
- [25] 同[8], 8~87页。
- [26] Langer, A. J., Lim, K. C., *Lubricating Engineering*, **43** (11), 858~869 (1987)。
- [27] Papay, A. G., *Lubricating Engineering*, **41**(3), 218~229 (1988)。
- [28] 同[17], pp. 55~69.
- [29] Shell Industrial Sales, *Ind. Lubric.*, **43** (4), 8~18 (1991)。
- [30] 同[3], 132页。
- [31] 同[3], 131页。
- [32] Papay, A. G., *Lubric. Eng.*, **32**(5), 229~234 (1976)。
- [33] 石油工业部科学技术情报研究所, 《润滑油》, 上册, 194页, 北京, 1983年。
- [34] 同[33], 198页。
- [35] 同[17], pp. 45~53.
- [36] 同[3], 143页。
- [37] 同[33], 231页。
- [38] 同[8], 139~141页。
- [39] 冯明星等, 《液压和液力传动油、液》, 92页, 107页, 中国石化出版社, 北京, 1991年。
- [40] 陈家靖等, 《典型机械零部件: 润滑理论与实践》, 140页, 中国石化出版社, 北京, 1994年。
- [41] 同[3], 169页。
- [42] 同[17], pp. 135~147.
- [43] 同[8], 184页。
- [44] 同[3], 163页。
- [45] 同[2], 203~204页。
- [46] 同[8], 211~212页。
- [47] 同[17], pp. 104~105.
- [48] 同[2], 175页。
- [49] 同[8], 232页。
- [50] 同[2], 228页。
- [51] 同[3], 181页。
- [52] 石油工业部科学技术情报研究所, 《润滑油》, 中册, 96页, 北京, 1985年。
- [53] 同[2], 66~103页。
- [54] 石油工业部科学技术情报研究所, 《合成润滑油脂》, 5~133页, 北京, 1983年。
- [55] 芦人严, "燃料·润滑油质量和需求现状及发展趋势", 载于《1955年亚太地区燃料和润滑油会议资料编译文集》, 中国石油化工总公司等, 北京, 1995年。
- [56] Shubkin, R. L., "Synthetic Lubricants", in Lappin, G. R et al. (eds), "Alpha Olefins Applications Handbook", pp. 353~373, Marcel Dekker, New York, 1989.
- [57] Anonymous, "Non-Conventional Lubricant Base Stocks 1990~2000 (A World Study)", Ozimek Data Corporation, 1991.
- [58] STLE Synthetic Lubricants Education Course, "Phosphate Esters Presentation", Montreal, 1991.
- [59] US 4855070 (1989), Lewis, W. E. F. (Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc.).

- [60] *Chem. Week*, (Jan. 16), 48(1991).
- [61] Kovacs, A., Olagos, D. J., *Synth. Lub.*, (7), 47(1990).
- [62] Killiamson, G. I., "Synthetic Lubricants-The State of Market Development and Inter-Product Competition, Course SP5", The College of Petroleum Studies, Oxford, 1988.
- [63] 松永正久,《固体润滑法の研究に望むこと》,東京大学生産技術研究所,東京,1966.
- [64] Braithwaite, E. R., "Friction and Wear of Graphite and Molybdenum Disulfide", *Sci. Lub.*, 18(5), 17~21 (1966).
- [65] Фукс, И. Г., "[обавки к пластичным смазкам]", Химик, Москва, 1982.
- [66] 胡廷永,党鸿辛等,“PTFE的结晶结构及其抗摩性的研究”,*润滑与密封*, (3), 8~17(1979).
- [67] Fusaro, R. L., Sliney, H. E., "Graphite Fluoride ( $CF_x$ ) — A New Solid Lubricant", *ASLE Trans*, 13(1), 56~65(1970).
- [68] 党鸿辛,“国外固体润滑材料发展概况”,*润滑与密封*, (3), 72~84(1977).
- [69] Силин, А. А., "Трение и его роль в развитии техники", изд., Наука, 1976.
- [70] 佐藤健兒,“表面工学概論”,養賢堂,1964.
- [71] Крагельский, И. В., Гриб, В. В., *Зав. лап.*, (2), 220~223 (1965).
- [72] US 2768138, Hotten, B. W., Echols, R. E..
- [73] US 2820012, Hotten, B. W..
- [74] Hale, H. E., *Technical Letter (Southwest Grease & Oil Co.)*, 15(7), (1972).
- [75] US 3809650.
- [76] US 3929651.
- [77] Klamam, D., "Lubricants and Related Products", Verlag Chemie, 1984.
- [78] 胡性禄等,“锂皂纤维结构在不同基础油制脂过程中的变化趋势”,*石油学报(石油加工)*, 4(2), (1988).
- [79] 胡性禄等,“不同锂皂对锂基脂结构的影响”,*石油学报(石油加工)*, 5(2), (1989).
- [80] Boner, C. J., "Modern Lubricating Greases", Sci. Publ. Ltd., New York, 1976.
- [81] Lansdown, A. R., "Lubrication — A Practical Guide to Lubricant Selection", p. 157, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [82] 同[2], 116页.
- [83] 张景河等编著,《现代润滑油与燃料添加剂》, 1~313页, 中国石化出版社, 北京, 1991年.
- [84] 孙志武,《石油产品添加剂》, 211页, 大连理工大学出版社, 大连, 1988年.
- [85] Kobe, K. A., Mchetta, J. J., "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", vol. VII, pp. 2~53, Interscience Pub., New York, London, 1963.
- [86] 櫻井俊男著,石油产品添加剂翻译组译,《石油产品添加剂》, 189~427页, 石油工业出版社, 北京, 1980年.
- [87] I. Martier, R. M., "Chemistry and Technology of Lubricants", pp. 117~120, VCH Publishers, IMC., New York, 1982.
- [88] 同[87], pp. 187~190.
- [89] 同[12], pp. 198~241.
- [90] 同[2], 51~73页.
- [91] 杨秉陆主编,《润滑油脂品种和应用》, 292~306页, 地震出版社, 北京, 1994年.
- [92] 张二水编,《切削液》, 13~38页, 中国石油化工总公司发展部, 北京, 1992年.
- [93] 周耀华编,《金属成形润滑剂》, 3~47页, 中国石油化工总公司发展部, 北京, 1992年.
- [94] 石油化工科学研究院,《国外金属加工液发展概况》, 北京, 1989年.
- [95] “国外金属切削液发展概况”, 国外石油化工资料, (59), 23~45(1980).
- [96] “金属成型(非切削)润滑剂”, 国外石油化工资料, (58), 1~10(1979).
- [97] The Lubrizol Corp., *Metalworking Fluid Trends*, (491), 404~407(1991).
- [98] Hunz, R. P., "Water-Based Metalworking Lubricants", *Lub. Eng.*, (40), 549~553(1991).
- [99] Brown, W. L., "The Use of Polyalkylene Glycols in Metal Forming and Drawing Lubricants", Presented at the STLE Annual Meeting, Denver Co. (Unpublished).
- [100] Childers, J. C., "Metalworking Fluid — A Geographical Industry Analysis", *Metalworking Topics*, 1(2), 1~4(1989).
- [101] 同[2], 51~73页.
- [102] 金宝印,《全国第八届润滑脂技术交流会论文集》, 31页, 石油炼制与化工编辑部, 1995年9月.
- [103] 颜志光主编,《新型润滑材料和润滑工艺技术》, 下册, 178页, 中国机械工程学会摩擦学分会, 哈尔滨, 1993年.
- [104] 同[2], 291页.

## 基本参考文献

1. D. 克拉曼著,张溥译,《润滑剂及其有关产品》, 烃加工出版社, 北京, 1990年.
2. 颜志光主编,《新型润滑材料和润滑工艺技术》, 上、下册, 中国机械工程学会摩擦学分会, 哈尔滨, 1993年.
3. 石油化工科学研究院,《润滑油、脂品种和应用》, 北京, 1991年.
4. 唐俊杰编,《合成润滑油》, 烃加工出版社, 北京, 1986年.
5. Shubkin, R. L., "Synthetic Lubricants and High Performance Functional Fluids", Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
6. 中国机械工程学会摩擦学分会“润滑工程”编写组,《润滑工程》, 机械工业出版社, 北京, 1986年.
7. 胡性禄,《润滑脂应用基础》, 中国石化出版社, 北京, 1995年.





saifen yu benbingsaifen

噻吩与苯并噻吩 Thiophene and Benzo [*b*] thiophene

张继炎 天津大学化工系

|                           |     |                        |     |
|---------------------------|-----|------------------------|-----|
| 1. 概述.....                | 813 | 2. 7. 用途.....          | 819 |
| 2. 噻吩.....                | 814 | 3. 苯并噻吩.....           | 819 |
| 2. 1. 物理性质.....           | 814 | 3. 1. 物理性质.....        | 819 |
| 2. 2. 化学性质.....           | 814 | 3. 2. 化学性质.....        | 819 |
| 2. 2. 1. 加氢与还原反应.....     | 814 | 3. 2. 1. 亲电芳核取代反应..... | 819 |
| 2. 2. 2. 噻吩环上的亲电取代反应..... | 814 | 3. 2. 2. 亲核取代反应.....   | 820 |
| 2. 2. 3. 噻吩环上硫原子的反应.....  | 815 | 3. 2. 3. 金属化合物.....    | 820 |
| 2. 2. 4. 金属化反应.....       | 815 | 3. 2. 4. 加氢反应.....     | 820 |
| 2. 2. 5. 加成反应.....        | 815 | 3. 2. 5. 氧化反应.....     | 820 |
| 2. 2. 6. 偶联与聚合反应.....     | 815 | 3. 2. 6. 加成反应.....     | 820 |
| 2. 2. 7. 氯化反应.....        | 815 | 3. 2. 7. 聚合反应.....     | 820 |
| 2. 2. 8. 其他反应.....        | 816 | 3. 3. 制造方法.....        | 820 |
| 2. 3. 制造方法.....           | 816 | 3. 4. 分析方法.....        | 820 |
| 2. 3. 1. 由煤焦油提取.....      | 816 | 3. 5. 苯并噻吩的衍生物.....    | 820 |
| 2. 3. 2. 合成法.....         | 816 | 3. 6. 毒性.....          | 821 |
| 2. 4. 产品规格与分析方法.....      | 817 | 3. 7. 用途.....          | 821 |
| 2. 5. 噻吩的衍生物.....         | 818 | 参考文献.....              | 824 |
| 2. 6. 毒性.....             | 818 | 基本参考文献.....            | 826 |

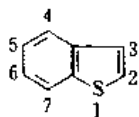
## 1. 概述

噻吩是环中含有一个硫原子的五元杂环状有机化合物, 苯并 [*b*] 噻吩 (又名硫茚) 是同时含有苯环和噻吩环的稠环有机化合物, 其结构式分别如下:



噻吩

[110-02-1]

苯并 [*b*] 噻吩

[90-15-8]

噻吩、苯并 [*b*] 噻吩及其同系物主要是在煤的低温

干馏和焦化时生成的, 在煤焦油粗苯馏分中, 噻吩作为苯的伴生物其含量为 0.5 ~ 1.5%, 而苯并噻吩作为萘的伴生物在煤焦油中的含量约为 0.3%。这些化合物也能出现在褐煤焦油、页岩油和石油当中, 还可能存在于几种植物当中, 例如从印度的万寿菊花中可以分离得到  $\alpha, \alpha'$ -三联噻吩。

1882 年, V. Meyer 首先在焦化苯中发现噻吩<sup>[1,2]</sup>, 1893 年, L. Gattermann 和 A. E. Lockhart 首次合成了噻吩和苯并噻吩, 1902 年, J. Boes 在褐煤焦油中首次发现苯并噻吩, 1920 年, R. Weissberger 和 O. Kruber 首次从煤焦油中发现了苯并噻吩。1947 年, Socony 真空公司 (现 Mobil Oil 公司) 第一套半工业化合成噻吩装置在美国开工, 其规模为 450kg/d。苯并噻吩则是煤焦油的萘油中分离而得的。噻吩的衍生物是重要的合成药物原料, 而苯并噻吩则是合成硫代靛类染料的基本构架<sup>[3,4]</sup>。

## 2. 噻吩

### 2.1. 物理性质

噻吩的分子式是  $C_4H_4S$ ，分子量为 84.0034，为无色低粘度液体，有轻微像苯的臭味，其沸点也与苯很接近，只差  $3\sim 4^\circ\text{C}$ ，难以用一般的分馏方法将二者分开。它可以和苯、正庚烷、乙醇、乙醚、丙酮、四氯化碳等大多数有机溶剂混溶，但不溶于水。噻吩可以与沸程相当的脂肪族烃、脂环族烃如正己烷、环己烷、正庚烷、二甲基戊烷、甲基环戊烷等形成二元共沸混合物。

噻吩的物理和物理化学性质和苯很接近，现将噻吩的主要性质数据综合列于表 1<sup>[15~16]</sup>。关于噻吩的其他物理性质如表面张力、在不同温度 ( $0\sim 119.8^\circ\text{C}$ ) 下的蒸汽压、体积膨胀系数、临界常数 (温度、压力、体积、密度) 和表面张力 ( $20\sim 30^\circ\text{C}$  下) 等数据可参见基本参考文献 3，关于核磁、紫外、红外及质谱的数据可参见基本参考文献 [3, 16]。

表 1 噻吩和苯并噻吩的物理和物理化学性质数据表

| 性 质                                                         | 噻 吩          | 苯并噻吩          |
|-------------------------------------------------------------|--------------|---------------|
| 沸点 (101.3kPa 下), $^\circ\text{C}$                           | 84.16        | 219           |
| 熔点、凝固点, $^\circ\text{C}$                                    | -38.3        | 31.34         |
| 密度, $\text{g}/\text{cm}^3$                                  |              |               |
| $0^\circ\text{C}$                                           | 1.0873       |               |
| $20^\circ\text{C}$                                          | 1.0648       | 1.165         |
| $25^\circ\text{C}$                                          | 1.0589       |               |
| $50^\circ\text{C}$                                          | 1.0285       |               |
| 折射率                                                         |              |               |
| $n_D^{20}$                                                  | 1.5289       | 1.636         |
| $n_D^{25}$                                                  | 1.5257       |               |
| 蒸汽压, kPa ( $^\circ\text{C}$ )                               |              |               |
| 8.4 (20)                                                    |              | 0.25 (50)     |
| 10.6 (25)                                                   |              | 0.7 (70)      |
| 45.3 (60)                                                   |              | 1.6 (88)      |
| 145.3 (110)                                                 |              | 4.0 (111)     |
| 270.1 (130)                                                 |              | 37.0 (180)    |
| 粘度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ( $^\circ\text{C}$ )          |              |               |
| 0.662 (20)                                                  |              | 2.517 (35)    |
| 0.621 (25)                                                  |              |               |
| 熔融热, $\text{J}/\text{mol}$ ( $^\circ\text{C}$ )             | 5.31 (-38.3) | 11.83 (31.34) |
| 蒸发热 (沸点下), $\text{kJ}/\text{mol}$                           | 32.483       |               |
| 燃烧热 (101.3kPa, $25^\circ\text{C}$ ), $\text{kJ}/\text{mol}$ | -2807        | -4742         |
| 生成热, $\text{kJ}/\text{mol}$                                 |              |               |
| 液体 (298.16K)                                                | 82.13        | 350           |
| 气体                                                          | 116.4        |               |
| 偶极矩, $10^{-18}\text{C}\cdot\text{m}$                        |              |               |
| ( $10^{18}\mu$ )                                            | 1.77~2.10    | 2.07          |
| 介电常数 ( $20^\circ\text{C}$ )                                 | 2.76         | 3.0           |
| 闪点, $^\circ\text{C}$                                        | -6.7         | 101           |

### 2.2. 化学性质

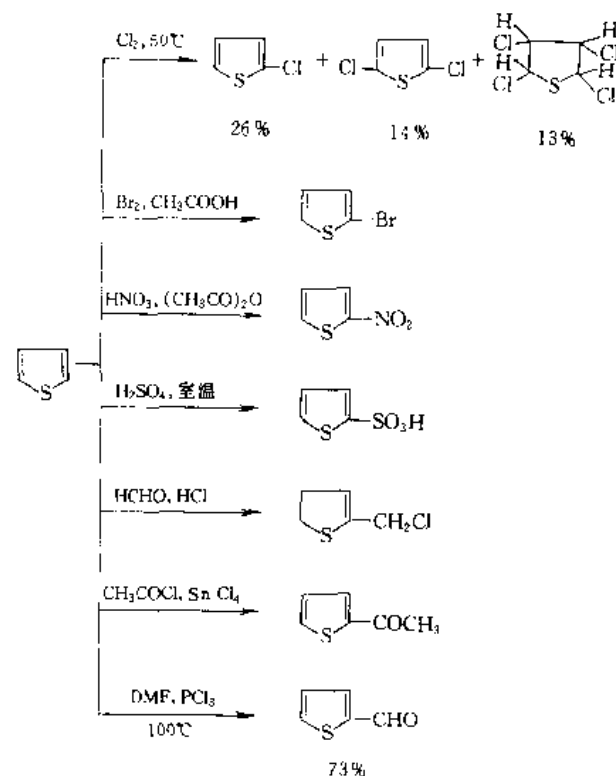
噻吩在五元杂环化合物中是最为稳定的一个，具有芳香族化合物性质，其化学性质与苯很接近，但有更高的反应活性。噻吩环的热稳定性比苯环稍差，容易发生开环裂解反应。

#### 2.2.1. 加氢与还原反应

噻吩可在钨催化剂上在温和条件下加氢为四氢噻吩，后者有硫醚性质，易氧化为亚砷和环丁砷，可用作溶剂。在钴-钼-氧化铝催化剂上较为剧烈的条件下可发生加氢裂解，生成硫化氢和正丁烷，该反应被广泛用于石油产品的加氢脱硫 (HDS) 工艺过程。二硫化钼也可作为加氢催化剂，而镍催化剂则容易被噻吩毒化失效，用骨架镍可导致脱硫反应发生。噻吩还可在  $-40^\circ\text{C}$  下被金属钠和甲醇、液氨混合物还原，得到 2,3-二氢噻吩和 2,5-二氢噻吩混合物。

#### 2.2.2. 噻吩环上的亲电取代反应

噻吩可以在比苯更温和的条件下进行卤代、硝化、磺化、乙酰化、甲酰化、氯甲基化和汞化等亲电取代反应，反应一般在硫原子的邻位 ( $\alpha$  位或 2 位) 上进行，进一步的取代反应产物是 2,5-取代衍生物。一些典型的亲电取代反应如下式所示：

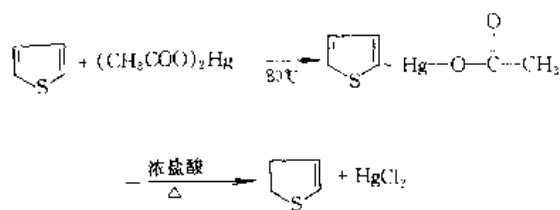


噻吩的氯化 and 溴化反应在醋酸中进行的速率分别为苯的  $10^7$  及  $10^3$  倍。在过量氯及有碘的催化下, 噻吩可氯化为六氯噻烯。

使用一般硝化剂如混酸进行硝化时, 易造成噻吩分解, 反应比较剧烈, 因而容易发生爆炸。采用硝酸乙酰酯进行硝化反应则比较温和。另一种方法是将噻吩溶于乙醚中, 缓慢加入硝酸的冰醋酸溶液, 在  $10^\circ\text{C}$  下进行反应<sup>[17]</sup>。进行二硝化时, 由于  $\alpha$ -硝基的钝化作用, 要采用发烟硝酸作为硝化剂, 产物为 2,4-和 2,5-异构体, 主要用于染料合成。

进行磺化反应时, 除用 95% 浓硫酸外, 还可使用温和的磺化剂如三氧化硫、吡啶和三氧化硫的复合物、二噁烷和三氧化硫的复合物等, 收率更高。高温下磺化则生成 2,5-噻吩二磺酸。用氯磺酸与噻吩反应, 可得到 2-噻吩磺酰氯, 后者与氨或胺反应, 可得到 2-噻吩磺酰胺。

噻吩与乙酸汞反应时,  $\alpha$ -氢被取代而生成汞化产物, 而苯不发生此反应。汞化产物经分离后与浓盐酸共热可分解为噻吩和氯化汞, 因此该反应也可用于苯和噻吩的分离。其反应式是:



噻吩也可进行环上亲核取代反应, 其活性也比苯高。如由 2 位取代产物经由与乙酰胺钠盐反应, 卤素与氨基或甲氧基的交换反应, 以及生成麦森海莫 (Meisenheimer) 络合物时, 均可制得 3-卤代噻吩。

### 2.2.3. 噻吩环上硫原子的反应

用过氧化物、过氧酸等氧化剂可使噻吩氧化为不稳定的亚砜<sup>[18]</sup>, 再进一步生成砜, 但它们不稳定, 易于生成二聚体<sup>[19,20]</sup>。中间产物亚砜只能由它的 Diels-Alder 加成产物生成的相应的砜来证实。使用亲电试剂如三甲基氧硼四硼酸盐、烷基氟代硼酸盐等, 在四氟硼酸银的存在下可生成在硫原子上烷基化的噻吩盐。

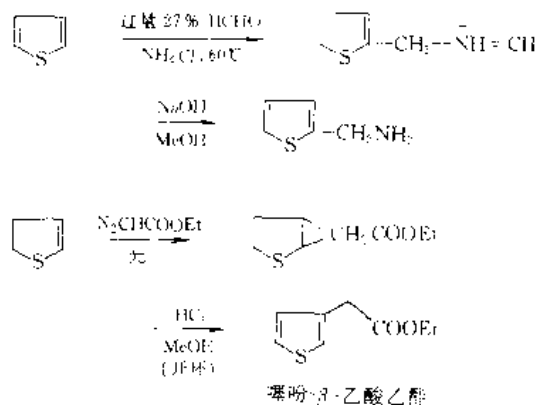
### 2.2.4. 金属化反应

使用金属有机化合物如丁基锂作为金属化剂在乙醚中反应, 可以使噻吩环的 2 位完全金属化<sup>[21]</sup>, 生成 2-噻吩锂。2-噻吩钠则使用钠汞齐和烷基或芳基卤化物在回流的醚中反应制得<sup>[22]</sup>。金属化剂过剩时可生成 2,5-衍生物。噻吩锂很活泼, 很容易进一步与卤素、烷基卤化物、硫酸二甲酯、三甲基氯硅烷或三氯乙腈、二氧化碳、二甲基甲酰胺等进行反应, 生成各种相应的噻吩衍生物。

### 2.2.5. 加成反应

噻吩不但与典型的芳香反应试剂有较高的反应活性, 同时也可作为烯烃与氯发生加成反应, 生成四、五、六、八氯代四氢噻吩。

噻吩可以进行 Mannich 反应和碳烯 (卡宾) 加成反应。



噻吩不具备二烯烃性质, 在一般情况下不发生 Diels-Alder 反应, 不能生成亚砜和砜。但它能与乙炔二酸二甲酯反应, 反应不停留在一次加成产物, 而是进一步脱去硫, 生成稳定的苯二甲酸二甲酯。

### 2.2.6. 偶联与聚合反应

用氯化钯、钯/铜 (I) 乙酸盐、铜 (I) / 铁 (II) 硫酸盐作催化剂, 噻吩可氧化偶联成为 2,2'-二噻吩。在 Friedel-Crafts 催化剂如三氯化铝、三氯化铁、氯化氢、硫酸、正磷酸、聚磷酸、活性氧化铝或硅酸铝的存在下, 噻吩可聚合成低分子量至高分子量无定形产物, 用甲磺酸作为催化剂时, 其自固化聚合物最多可含 120 个噻吩单位 (分子量 10000)<sup>[23]</sup>。噻吩与甲醛在温和酸条件下可生成热塑性和热固性树脂, 在四亚甲基四胺存在时的碱性条件下, 噻吩-苯酚与甲醛也可发生缩聚反应。

### 2.2.7. 氯化反应

在强氧化剂硝酸的作用下, 噻吩环将被破坏, 生成顺丁烯二酸。噻吩与氧在高温下通过钒-磷催化剂时, 可生成噻吩二酮<sup>[18]</sup>。

当噻吩含有两个或多个卤素或芳香基取代基时, 以及二氢和四氢噻吩在用过氧化物和过氧酸氧化时, 可生成稳定的 1,1-二氧化物<sup>[24,25]</sup>。氧化的噻吩 1,1-二氧化物可用于控制造纸和其他工业操作中的细菌<sup>[26]</sup>。2,5-二氢噻吩 1,1-二氧化物 (3-亚砜) 是由丁二烯和二氧化硫工业化生产的, 它再加氢可得到四氢噻吩 1,1-二氧化物 (俗名环丁砜), 这两种砜主要用作石油加工时的专用溶剂。

## 2.2.8. 其他反应

烷基化和乙酰化反应的选择性差,如内烯、异丁烯与噻吩在硫酸存在下反应,可生成等量的 2-和 3-烷基噻吩。另一个缺点则是它们有聚合趋向。烷基噻吩的最佳制备方法是由相应的乙酰化产物还原而得。

2-噻吩醛是由噻吩和二甲基甲酰胺<sup>[27]</sup>或 *N*-甲酰苯胺<sup>[28]</sup>在氧氯化磷催化剂存在下制备的。噻吩的乙酰化反应是用酸酐和磷酸或酰氯与路易斯酸如三氯化铝、氯化锡或三氯化硼等进行的,生成 2-噻吩基酮。

由噻吩和乙醛在浓盐酸中反应,可制备 2-氯乙基噻吩,接着用吡啶脱卤化氢后可制得 2-乙烯基噻吩<sup>[29]</sup>,它在室温和过氧化苯甲酰引发剂存在下可发生聚合反应<sup>[30]</sup>。

## 2.3. 制造方法

### 2.3.1. 由煤焦油提取<sup>[31~46]</sup>

如前所述,噻吩主要存在于焦化厂生产的粗苯馏分中,而噻吩与苯的沸点又很接近,因此,难以用一般的分馏方法将二者很好分离开。目前脱除粗苯馏分中的硫化物(包括噻吩)的方法有加氢精制法、硫酸精制法和萃取精馏法 3 种,根据含硫量不同可采用不同工艺,或者将它们结合起来使用。

硫酸精制法系将粗苯在室温下反复用浓硫酸抽提,使噻吩被磺化为噻吩磺酸而溶于酸中,再将噻吩磺酸水解而得到噻吩。目前中国有个别焦化厂仍采用此法生产少量噻吩。该法的缺点是噻吩磺酸与不饱和烃的聚合物形成酸焦油,处理困难,污染环境。因此,用此法生产噻吩工艺落后,芳烃损失严重,收率低,生产成本低,劳动条件差,不利于环境保护。

加氢精制法虽然可除去苯中噻吩,但要选择专用的催化剂(如硫化物催化剂)在加压下处理,噻吩等硫化物则被分解,投资与能耗也较高。此法不能获得噻吩产品。

相比之下,萃取精馏法则很好地解决了苯与噻吩难以分离开的矛盾。前苏联自 1975 年以来,为生产高纯苯进行了一系列研究<sup>[31~43]</sup>,提出了萃取精馏法,并可与加氢精制法、硫酸精制法等结合,从含噻吩 0.4% 以上的粗苯制取高纯苯,回收了大部分噻吩,同时也大大减少了酸洗时苯的流失和酸焦油数量。可以采用的溶剂是 *N*-甲基吡咯烷酮、NMP、甲乙胺、1,2-乙二胺、一缩二乙二醇(二甘醇)、二缩三乙二醇(三甘醇)、*N*-烷基- $\epsilon$ -己内酰胺、二甲基甲酰胺(DMF)等。阮湘泉等对用二甲基甲酰胺作为溶剂,用萃取精馏法分离苯中噻吩的方案进行了研究,提出了两级萃取精馏分离流程方案,并进行了模拟计算,确定了各塔操作的主要技术参数<sup>[46]</sup>。其流程图见图 1 所示。

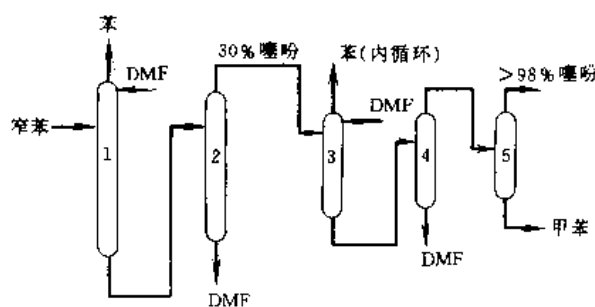


图 1 用 DMF 萃取精馏噻吩流程示意图

1—第一萃取精馏塔; 2—第一蒸出塔;

3—第二萃取精馏塔; 4—第二蒸出塔; 5 噻吩精馏塔

经过萃取精馏后,苯中噻吩可降至 0.2% (重量) 左右,可再用硫酸精制法进一步加工。噻吩的浓度可以高达 98% 以上,噻吩的收率也很高,可达 95% 以上。

### 2.3.2. 合成法

第一套生产噻吩的半工业装置采用了丁烷与硫气相非催化连续工艺<sup>[47]</sup>,这就是 Socony-Vacuum 公司(Mobil Oil 公司前身)法,其收率约为 40% (按丁烷计),并生成大约同等数量的气味很大的噻吩焦油,后者可分离出噻吩二酐。此法于 1950 年取得专利权,并由 Pennwalt 公司投入运行,1960 年因收率低、腐蚀严重、噻吩焦油污染物排放问题难于解决而被迫停产。

较新的噻吩及衍生物的生产工艺是气相催化法。

由 1-丁烯、丁二烯、正丁醇、丁烯醛连续与二硫化碳或二氧化硫在碱促进的金属氧化物催化剂存在下高温反应(500℃),依原料不同其产物收率也不同<sup>[48,49]</sup>。这时,催化剂需要定期再生以除去催化剂表面积炭。此法也可用于生产 2-和 3-烷基取代噻吩和有较高碳数的噻吩衍生物。

丁烷与硫在可使丁烷脱氢的混合金属氧化物催化剂上在 500~600℃ 高温下连续反应时,生成的氢与硫迅速发生高放热反应生成硫化氢,可不用外部加热,大大降低对反应器的腐蚀<sup>[50]</sup>。硫化氢与丁烷反应的噻吩收率很高,催化剂需定期用空气再生。此法克服了 Socony-Vacuum 非催化法的主要问题,如腐蚀严重,收率低,噻吩焦油污染等。

由等摩尔的正丁醇和二硫化碳的混合物在氧化铬-氧化铝-硫酸钾催化剂上 500℃ 下进行环化反应,以正丁醇计的收率可达 98%。用此方法由正戊醇和 3-甲基丁醇或高级烃类可合成 2-甲基噻吩、3-甲基噻吩及其他烷基衍生物。

由咪唑或甲基咪唑与二硫化碳在杂多酸(如钾-钨磷)催化剂上 400℃ 下反应可制得噻吩或甲基噻吩,其收率可达 93%,催化剂寿命很长,不必周期再生。用此法

也可由四氢呋喃制造四氢噻吩<sup>[51,52]</sup>。

其他合成噻吩化合物的方法如下。

(1) 丁烷和硫气相混合物在 600~650℃下快速反应(0.07~1s)后骤冷可得噻吩。

(2) 乙炔通过加热至 300℃的黄铁矿,或与硫化氢在氧化铝存在时和 400℃下反应可制得噻吩。

(3) 无水丁二酸钠或 1,4-二羰基化合物与三硫化二磷在高温和二氧化碳气流中反应,产物经冷凝,水蒸气蒸馏、干燥,产率 25~30%<sup>[53]</sup>。

(4) 以二炔类化合物为原料,在硫化钠乙醇溶液中室温下反应 24h,可得到 2,5-二乙基噻吩,收率 65%。

(5) 1,2-二羰基化合物与硫代二乙酸酯,1,3-二羰基化合物与巯基乙酸酯反应(Hinsberg 法),共轭的炔酯或酮与巯基乙酸酯反应后经亲核加成、成环缩合(Claissen 反应)生成含噻吩环化合物。

## 2.4. 产品规格与分析方法

工业级噻吩在美国主要由 Pennwalt 公司生产,在欧洲则有 Croda 合成化学品公司和 Pennwalt-荷兰公司供

应。表 2 列出了 Pennwalt 公司生产的噻吩的规格。Croda 公司的产品与之类似,二硫化碳含量最高 0.3% (重量)。因噻吩为可燃性液体,在用槽车、贮罐或桶包装运输时,要有红色标志。

表 2 噻吩产品规格<sup>①</sup>

| 项 目                          | 指 标                  |
|------------------------------|----------------------|
| 颜色 (APHA 值)                  | 最大 10, 水白色           |
| 外观                           | 不混浊, 无悬浮物            |
| 恩式蒸馏 <sup>②</sup> (101.3kPa) |                      |
| 初馏点最低值,℃                     | 80.3                 |
| 95% 馏出最高温度,℃                 | 85.0                 |
| 纯度, % (重量)                   | ≥98.8                |
| 相对密度 (15.6℃/15.6℃)           | 1.070                |
| 平均密度, g/cm <sup>3</sup>      | 1.07                 |
| 闪点 (Cleveland 开杯法),℃         | -6.6                 |
| 体积膨胀系数,℃ <sup>-1</sup>       | 112×10 <sup>-3</sup> |

① ASTM D1078.

表 3 噻吩的主要衍生物的性质、制法和用途

| 名 称        | 分子式                                             | 分子量    | 沸 点<br>(101.3kPa)<br>℃ | 熔点<br>℃ | 性 能                     | 制 法                                                      | 用 途                                                          |
|------------|-------------------------------------------------|--------|------------------------|---------|-------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 四氢噻吩 (噻吩烷) | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S                 | 88.17  | 121.12                 | -96     | 无色液体,有难闻渗透性气味,蒸气刺激眼睛、皮肤 | 由噻吩在室温、0.2~0.4MPa 下和钨催化剂上加氢 <sup>[63]</sup>              | 天然气加臭,便于检漏                                                   |
| 2-甲基噻吩     | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S                 | 98.16  | 112.5                  | -63.4   |                         | 由正戊醇与 CS <sub>2</sub> 催化气相合成。由煤焦油和页岩油中分离 <sup>[64]</sup> | 合成 2-噻吩甲基氯和 2-噻吩羧酸                                           |
| 2-溴代噻吩     | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> BrS               | 160.03 | 153~154                |         |                         | 由噻吩用溴在乙酸中溴化 <sup>[65]</sup>                              | 合成心脏病药物 <sup>[66]</sup>                                      |
| 3-溴代噻吩     | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> BrS               | 160.03 | 159~160                |         |                         | 先将噻吩溴化为 2,3,5-三溴噻吩,再用锌在乙酸中脱卤素 <sup>[67]</sup>            | 合成血管扩张药和脑活性药物替诺非君 (tinofedrine) <sup>[68,69]</sup>           |
| 2-硝基噻吩     | C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S | 129.13 | 224~225                | 46.5    |                         | 由噻吩以发烟硝酸在乙酸中硝化 <sup>[17]</sup>                           | 合成抗菌素或有抗原虫作用化学治疗药 <sup>[70]</sup>                            |
| 2-氨基噻吩     | C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NS                | 99.16  | 77~79<br>(1.5kPa)      |         |                         | 由锌和浓盐酸还原 2-硝基噻吩 <sup>[71]</sup>                          | 合成解热止痛药替诺非君 (tinoridine)、精神病药,以及除草剂、染料中间体 <sup>[72~75]</sup> |

续表

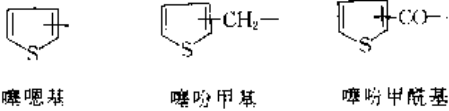
| 名 称                 | 分子式                                            | 分子量    | 沸 点<br>(101.3kPa)<br>℃ | 熔点<br>℃ | 性 能                     | 制 法                                                          | 用 途                                                                |
|---------------------|------------------------------------------------|--------|------------------------|---------|-------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 3-甲基噻吩              | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> S                | 98.16  | 115.4                  |         |                         | 由 3-甲基丁醇和 CS <sub>2</sub> 催化气相合成 <sup>[48]</sup>             | 合成 3-噻噁氯化物和 3-噻吩羧酸                                                 |
| 噻吩-2-醛<br>[98 03 3] | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OS               | 112.15 | 198                    |         |                         | 由噻吩和二甲基甲酰胺、三氯化磷反应 <sup>[59]</sup>                            | 合成抗虫药、肝病治疗药 <sup>[76,77]</sup>                                     |
| 噻吩-2-羧酸             | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S | 128.15 | 260                    | 129~130 | 在水中可重结晶为针状,蒸气有刺激性,可导致咳嗽 | 钴盐催化空气氧化,由 2-甲基噻吩用重铬酸盐氧化,由 2-乙酰基噻吩用次氯酸盐氧化 <sup>[78~80]</sup> | 噻吩-2-羧酸锂盐有抗过敏作用                                                    |
| 2-噻吩甲酰氯 [5271 67 0] | C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> OCIS             | 146.60 | 206~208                |         |                         | 由噻吩 2-羧酸以亚硫酸酐或五氯化磷合成。或用光气在氯化铝存在下转化噻吩 <sup>[81~83]</sup>      | 合成消炎药舒洛芬(suprofen), 消炎止痛药苯塞丙酸(surgam), 抗寄生虫物 thenitrazole、tibrofam |
| 2-噻吩甲基氯 (2-氯甲基噻吩)   | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ClS              | 132.61 | 73~75<br>(2.3kPa)      |         | 有强刺激性                   | 由噻吩以甲醛和浓盐酸氯甲基化制得 <sup>[84]</sup>                             | 合成抗组胺药物美沙吡林(methapyri-<br>lene)和(methaphen-<br>ylene)噻苯二胺          |
| 3-噻吩甲基氯 (3-氯甲基噻吩)   | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ClS              | 132.61 | 74~75<br>(1.9kPa)      |         |                         | 由 3-甲基噻吩以 N-氯琥珀酰亚胺使侧链氯化 <sup>[85]</sup>                      | 合成噻吩二胺                                                             |
| 2-噻吩甲基乙酸            | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S | 142.18 |                        | 76      |                         | 由 2-噻吩甲基氯和氯化钾合成,用氢氧化钾皂化 <sup>[86]</sup>                      | 合成青霉素(盘尼西林)/头孢菌素等抗菌素药                                              |

噻吩与靛红(又称松蓝)在浓盐酸或浓硫酸中变成蓝色的噻吩吡染料,是很灵敏的颜色反应,可以用比色法、光电法定性与定量检定<sup>[50,54~55]</sup>。用乙酸汞乙酸溶液使噻吩沉淀为四醋酸汞(Ⅰ)噻吩后,可用重量法测定<sup>[59]</sup>。在质谱分析中,噻吩可显示典型的碎片图,由分子离子碎裂出一个乙炔或一个 CHS—单元,从而形成硫化乙烯阳离子或环内烯阳离子<sup>[80]</sup>。用气相色谱法也可以将噻吩与苯在聚乙烯醇相或金属盐混合物(NiCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> 与 BaCl<sub>2</sub>)相上进行分离测定<sup>[61,62]</sup>。

2.5. 噻吩的衍生物

现将一些噻吩的主要衍生物的基本性质、制法综合于表 3 中。

由噻吩衍生的重要自由基有噻噁基(thienyl)、噻吩甲基(thenyl)和噻吩甲酰基(thenoyl),其结构式分别为:



2.6. 毒 性

噻吩是有中等毒性的物质,不同试验者给出的毒性数据有:

老鼠急性经口毒性<sup>[87,88]</sup>: LD<sub>50</sub> 100mg/kg  
老鼠经口毒性<sup>[89]</sup>: LD<sub>50</sub> 420mg/kg

大老鼠经口毒性<sup>[88]</sup>:  $LD_{50}$  1400mg/kg

老鼠经口毒性<sup>[89]</sup>:  $LD_{50}$  29.9mg/kg

老鼠经口1h后<sup>[90]</sup>:  $LC_{50}$  9.1mg/L

对兔经皮给药后<sup>[90]</sup>:  $LD_{50}$  830mg/kg

对大鼠、鼠、兔用1.01~1.12mg/L剂量每天暴露6h, 144d后造成甲状腺机能亢进和肝解毒功能下降。大老鼠经口200mg/kg后, 造成肝、肾、心脏的严重器质性病变。吸入噻吩蒸气还可导致中枢神经系统兴奋, 高浓度下则会引起麻痹。噻吩经口后约30%可被呼出, 40%在尿中以噻吩基-2-和-3-巯基尿酸形式排出<sup>[91]</sup>。噻吩与苯不同, 对血液无损害作用。噻吩对皮肤和粘膜有强刺激作用, 特别在有溶剂存在时, 噻吩可被吸收, 长期作用可导致人的肝功能受损, 对心血管系统和免疫系统产生不良影响。噻吩的几种衍生物的毒性比噻吩更大, 特别是2, 4-二硝基噻吩和几种四氢噻吩的衍生物。

## 2.7. 用途

噻吩及其衍生物的主要用途是作为药物合成的原料, 此外还是制造感光材料、光学增亮剂、染料、除草剂和香料的化学原料。目前, 世界上关于噻吩及其衍生物的生产能力和产量数据没有公开, 数量上最大的噻吩系列产品是噻吩-2-乙酸, 全世界产量大约为每年数百吨。噻吩和噻吩下游产品的总产量约为年产1000t以上。

在药理学中最重要的噻吩衍生物是抗生素, 特别是由噻吩-2-乙酸合成的头孢菌素Ⅱ(又称先锋霉素Ⅱ)和cefalotin。带有噻吩环的抗生素盘尼西林显示出比其苯基同系物有更好的效果。其他由噻吩派生的药物有止痛药(tinoridine), 兽用驱虫药(morantel, 抗虫灵pyrantel和theniumclosylat), 抑止副交感神经药或抗胆碱作用药(heteroniumbromide, oxithefoniumbromide, pethienate bromide thihexinol methobromide, timoniumiodide), 抗组胺药(chloropyrilene, 噻嗪苯胺, 噻苯二胺, 美沙吡林, 噻吩二胺), 抗寄生虫药(atrican, citenazon, nifurzide, ribrofan, tiodoniumchloride), 消炎药(对羟麻黄碱, 舒洛芬, 噻洛芬酸), 以及其他生物活性物质, 有大量物质仍在临床试验中<sup>[92]</sup>。

目前, 噻吩衍生物作为植物保护剂的应用还不多, 卤素或硝基取代的噻吩-2-和-3-砜酰胺可用作杀菌剂, 3-羟基噻吩的磷酸盐和硫代磷酸盐可用作杀虫剂、杀螨剂和杀线虫剂, 二苯基噻吩、尿素和用甲基硫代氨基甲酸酯取代的噻吩可用作除莠剂, 乙酰化2, 5-二取代噻吩、二噻吩、吡啶和噻啉噻吩则具备一般杀虫剂性质。

由二氨基噻吩可派生出一系列合成染料, 它们在3, 5位带有不同的取代基。以此为基础的偶氮染料则产生不同的黄、红和紫色调。由二氨基噻吩所派生的水溶性染料适用于聚丙烯腈、聚酯、聚酰胺纤维的着色。烷氨基噻吩的衍生物是一次成像照相乳剂的敏感剂。茚基噻吩可

在电照相中用作敏感剂<sup>[93]</sup>。有几种噻吩衍生物作为香料的调味剂, 用于生产香水和食品。例如, 2-乙酰基-3-甲基噻吩有强烈的咖啡气味, 而硫架桥的噻吩的气味很像鲜肉, 糖精类似物则有相当于糖精(邻磺酰苯酰亚胺)2倍的甜味。添加四氢噻吩可以使天然气带有臭味。

## 3. 苯并噻吩

### 3.1. 物理性质

苯并噻吩的分子式是 $C_8H_6S$ , 分子量134.2, 系无色片状结晶, 有与萘相近的气味, 其主要的物理性质和物理化学数据见表1。苯并噻吩易溶于有机溶剂如苯、正己烷、乙醇、乙醚等, 但不溶于水, 可溶于浓硫酸, 呈红色, 并在加热时消失。苯并噻吩可与有类似分子几何结构的化合物如茚、吲哚、萘和异喹啉等形成混晶, 也可与有各种不同分子几何结构的化合物2-甲基萘、2, 6-二甲基萘、3-甲基异喹啉和二苯并噻吩等形成共熔体。

在物理和化学性能上, 苯并噻吩与萘很相似, 通过引入可能的反应物, 苯并噻吩的苯环和噻吩环均有进一步变动的可能性。

苯并噻吩比噻吩的热稳定性好, 与噻吩不同的是, 苯并噻吩与金属钠在300℃下可与此杂环五元环化合物反应并裂解为苯乙炔和硫化钠。苯并噻吩对高锰酸钾并不稳定, 会氧化生成邻羰基苯磺酸, 在光照与加入空气时变成浅棕色自缩合产物, 所以应避免光保存。

### 3.2. 化学性质

#### 3.2.1. 亲电芳核取代反应

通常芳核取代反应的主要产物是2位衍生物和3位衍生物, 其中以3位取代优先。在这两个位置被占以后, 苯环的4位和/或6位被取代, 如3位有间位定位基时, 取代发生在4位。

(1) 卤代反应 在进行氯化 and 溴化反应时, 优先生成3-卤代苯并噻吩, 此外有少量2-卤代和一些2, 3-二卤代苯并噻吩, 过量卤素会导致2, 3位衍生物为主要产物。以三氯化铝为催化剂进行气相氯化反应则可使环打开, 生成全氟乙基环己烷。在苯中和氧化汞存在下用碘进行碘化时可生成3-碘代苯并噻吩。

(2) 磺化反应 使用浓硫酸在无溶剂稀释时可生成单、双、三磺酸的混合物, 使用70%硫酸则主要生成单磺酸。单磺酸可以用85%磷酸或稀硫酸以125~165℃的过热水蒸气重新脱去磺酸基。特别是这种较易磺化的性能可以用于区别苯并噻吩和萘, 它在工业制造上有重要意义。

(3) 硝化反应 根据反应条件不同, 可以生成3种



不同异构体的混合物,一般优先生成 3-硝基苯并噻吩,在磷酸存在下也可生成 4-硝基苯并噻吩,在硫酸存在下则生成 6-硝基苯并噻吩。

### 3.2.2. 亲核取代反应

由卤代苯并噻吩出发,与氯化铜(Ⅰ)在二甲基甲酰胺中反应时生成氯化物,或者通过与甲醇钠起反应生成相应的甲氧化物。通过重氮化离子还可以制得溴化物、氯化物和烷基化合物。

### 3.2.3. 金属化合物

用丁基锂、钠酰胺、格林尼亚化合物、金属钠或乙酸汞(Ⅱ)在 160℃ 以下可将金属原子引入,生成 2 位衍生物,后者可用通常的方法以二氧化碳转化为羧酸,以二甲基甲酰胺转化为醛,以醛或腈转化为酮。由溴代或碘代苯并噻吩可以制造相应的格利雅化合物。

### 3.2.4. 加氢反应

在骨架镍或 Co/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂存在下,苯并噻吩可气相加氢生成硫化氢和乙苯,在钨催化剂上可生成相应的环己烷衍生物。2,3-二氢苯并噻吩则与之相反,可以用钠在乙醇中还原苯并噻吩制得,或者由硫茛菪出发,通过 Wolff-Kishner 反应或 Clemmensen 反应制得。

### 3.2.5. 氧化反应

用过氧化氢或过氧酸氧化苯并噻吩时可得到苯并噻吩砜,从而使杂环五元环的芳香特征起变化。例如,用 30% 过氧化氢在乙酸存在下可使苯并噻吩氧化为 1,1-二氧化物或砜。

### 3.2.6. 加成反应

在进行加成时,2,3-双键优先起反应,也可按 Diels-Alder 反应与丁二烯、环戊二烯、乙炔二羧酸酯和蒽等起反应。

### 3.2.7. 聚合反应

在 Friedel-Crafts 催化剂存在下,只要没有其他亲电试剂存在,苯并噻吩同样可以与噻吩一样发生聚合反应。

## 3.3. 制造方法

苯并噻吩主要是由煤焦油中得到的。在进行煤焦油的初蒸时,在萘油馏分(沸点 210~220℃)中约含 3% 的苯并噻吩。由于它与萘的沸点只差 2℃ 左右,使用纯蒸馏方法分离二者在技术上有很大难度。萘与苯并噻吩可形成混晶,在进一步将萘油加工为粗萘的过程中可在回流

冷却器中通过结晶或通过多步逆流结晶而使苯并噻吩在母液中进一步富集。将此母液再次蒸馏可获得 50% 左右苯并噻吩的馏分,后者再经过吸附和色谱法(例如用聚乙二醇涂布的氧化铝),并接着用己烷为溶剂进行重结晶,可得到纯度为 98% 的苯并噻吩<sup>[94]</sup>。

另一个可能的制造方法是将苯并噻吩作为制造无硫纯萘时的伴生产物。为按此方法制造苯并噻吩,将粗萘用空气在硅酸铝催化剂上在 400℃ 下预先提纯,接着用浓硫酸在乙醚/苯溶剂中使用连续逆流萃取法选择性磺化<sup>[95]</sup>。在第二个萃取塔中用水洗出苯相,得到磺酸和稀硫酸水溶液,主要是单磺酸。此磺酸溶液通过蒸出水提浓,然后用过热蒸汽间歇地在 125~130℃ 下,或者连续地在薄膜反应器中在 155~165℃ 下裂解<sup>[96]</sup>。磺酸裂解时首先以 80~90% 收率得到 80~85% 粗苯并噻吩,后者再用蒸馏和结晶法得到工业纯的 98% 苯并噻吩。

进一步分离苯并噻吩和焦油萘的可能性是用乙二醇、一缩二乙二醇(二甘醇)、2,3-丙二醇或 2-吡咯烷酮萃取蒸馏<sup>[97,98]</sup>,在乙醇中苯并噻吩以苯并噻吩[乙酸汞(Ⅰ)]形式沉淀出来,然后用盐酸将此配合盐分解,再用二乙二醇/己烷液相萃取法进一步富集<sup>[99]</sup>。

与由煤焦油获取方法相比,以合成方法制取苯并噻吩迄今尚无工业意义。可能的合成苯并噻吩途径是乙苯与硫化氢气相反应;乙苯硫酚在氧化铬-氧化铝催化剂上在 475℃ 下的脱氢环化反应;苯乙烯与硫化氢的气相催化反应,使用硫化铁-氧化铝催化剂在 600℃ 下反应<sup>[100]</sup>,与硫黄在氧化铬-硅酸铝催化剂上在 665℃ 下反应<sup>[101]</sup>,或者与二氧化硫在氧化铬-氧化铝催化剂上在 590℃ 下反应<sup>[102]</sup>;以及由苯并呋喃和硫化氢在含硫化铜的氧化铬-氧化铝催化剂上在 600~650℃ 下反应,在铁催化剂上该反应也可进行<sup>[103]</sup>。苯硫酚与乙炔在 500~650℃ 下反应,苯并噻吩收率可达 71%。

## 3.4. 分析方法

苯并噻吩可以在粗萘中用光谱法来鉴别。在质谱中苯并噻吩显示出芳香化合物的典型性能,在分子离子基峰旁,由于乙炔裂解,出现 108 碎片,由于 CHS—裂解出现草镱离子(m/e: 90),苯并噻吩同系物在质谱中显示出特征峰。在五元杂环上的甲基取代反应中除生成分子离子之外,还有苯并噻噻英镱离子(benzothiopyryliumion),在甲基取代苯环时生成噻噻并草镱离子(thienotropylumion)<sup>[104]</sup>。用气相色谱法可以在聚乙二醇相上测出萘旁边的苯并噻吩<sup>[105]</sup>。

## 3.5. 苯并噻吩的衍生物

现将苯并噻吩的主要衍生物综合列于表 4 中,表中分别给出了它们的分子式、分子量、沸点或熔点、性质、制法及用途。

### 3.6. 毒 性

苯并噻吩的急性经口毒性  $LD_{50}$  约为  $1\text{g/kg}$  (鼠), 其毒性比较小。经长期经口动物实验显示出对大老鼠中枢神经系统的兴奋作用和功能失调, 血中白细胞和红细胞下降, 以及肝脏、心脏和肾脏肿大, 但不发生累积作用<sup>[139]</sup>。苯并噻吩的几种衍生物比苯并噻吩的毒性更大, 如氯代衍生物、烷基衍生物和羟甲基衍生物等<sup>[187, 190]</sup>。

与此相反, 苯并噻吩砜则显示出相当微弱的经口毒性,  $LD_{50}$  为  $1.57\text{g/kg}$  (鼠) 和  $3.75\text{g/kg}$  (大老鼠), 且在长期经口时有累积作用。

### 3.7. 用 途

苯并噻吩衍生物的主要用途是合成染料。硫靛染料是苯并噻吩最重要的衍生物。生产苯并噻吩的主要原料是生产纯萘的副产物, 其产量约为每年几千吨。

表 4 苯并噻吩的主要衍生物

| 化合物名称         | 分子式                              | 分子量     | 沸点, °C              | 熔点, °C | 性 质                        | 制 法                                                                                     | 用 途           | 参考文献               |
|---------------|----------------------------------|---------|---------------------|--------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------|
| 2-甲 基<br>苯并噻吩 | $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}$   | 148.035 | 240<br>(101.3kPa)   | 52     |                            | 由异丙苯与硫化氢在氧化铁/氧化铝催化剂上 $600^\circ\text{C}$ 下反应<br><br>2-苯并噻吩基锂与硫酸二甲酯反应, 收率很高              |               | [104]<br><br>[105] |
| 3-甲 基<br>苯并噻吩 | $\text{C}_9\text{H}_8\text{S}$   | 148.035 | 125~127<br>(3.3kPa) |        |                            | 由异丙基苯与硫化氢在氧化铁/氧化铝催化剂上 $600^\circ\text{C}$ 下反应<br><br>由苯基丙硫酮在 $15^\circ\text{C}$ 下进行环化反应 |               | [104]<br><br>[106] |
| 3-氯 苯<br>并噻吩  | $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClS}$ | 167.980 | 111~113<br>(1.3kPa) |        |                            | 用氯在四氯化碳中处理苯并噻吩时, 除生成 2, 3-二氯代苯并噻吩之外, 可生成本化合物                                            | 用作杀虫剂         | [108]<br>[107]     |
| 3-溴 苯<br>并噻吩  | $\text{C}_8\text{H}_5\text{BrS}$ | 212.930 | 269<br>(101.3kPa)   |        | 遇水汽易挥发, 强折射性油, 在空气、光作用下成亮漆 | 在氯仿中溴化苯并噻吩                                                                              | 是一系列 3-取代物的原料 | [109]              |

续表

| 化合物名称              | 分子式         | 分子量     | 沸点, °C              | 熔点, °C | 性 质                       | 制 法                                                                    | 用 途                             | 参考文献       |
|--------------------|-------------|---------|---------------------|--------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------|
| 3-氯 甲<br>基 苯 并 噻 吩 | $C_8H_7ClS$ | 181.996 | 152~153<br>(1.5kPa) | 44~45  |                           | 由苯并噻吩以甲醛和盐酸氯甲基化制备                                                      | 制造除草剂、灭菌剂、安眠药原料                 | [110~112]  |
| 4-氨基<br>苯并噻吩       | $C_8H_7NS$  | 149.030 | 59                  |        |                           | 由4-硝基苯并噻吩在乙酸中与氧化锌、稀盐酸共热反应。在钨/碳催化剂存在下在乙醇中4-硝基物加氢,或由5-氨基-4-硝基物制得         | 用丙烯酸酯化后可制除草剂                    | [113, 114] |
| 2-羟基<br>苯并噻吩       | $C_8H_6OS$  | 150.014 |                     | 44.5   |                           | 由2-苯并噻吩锂以氧化转化,也可由2-氨基物直接水解(后者由硫代水杨酸与盐酸反应制备),它实际上作为酮基异构体存在              | 通过用靛红和萘醌转化可制成相应的靛类染料,现已无工业意义    | [115~117]  |
| 3-羟基<br>苯并噻吩       | $C_8H_6OS$  | 150.014 |                     | 71     | 在水中重结晶,遇水蒸气挥发,实际作为酮基异构体存在 | 由5-苯基乙醇酸用氯磺酸通过酸性闭环合成。或在有机溶剂中在氯化铝存在下合成,或由5-苯基乙醇酸用对氧稳定的氰基、酰胺基、羰基通过碱性闭环合成 | 合成靛类染料                          | [118~120]  |
| 4-羟基<br>苯并噻吩       | $C_8H_6OS$  | 150.014 |                     | 80~81  | 针状可升华结晶,有苯酚气味,存在于煤焦油中     | 由4-氨基苯并噻吩重氮盐水解法合成                                                      | 合成杀菌剂苯并[6]噻吩-N-甲基氨基甲酸酯(mobam4-) | [121, 122] |

续表

| 化合物名称                          | 分子式             | 分子量     | 沸点, °C                | 熔点, °C  | 性 质                                        | 制 法                                            | 用 途                             | 参考文献       |
|--------------------------------|-----------------|---------|-----------------------|---------|--------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------|------------|
| 3-乙酰基苯并噻吩                      | $C_{10}H_8OS$   | 176.030 |                       |         |                                            | 苯并噻吩用乙酰在三氟化硼存在下, 通过 Friedel-Crafts 酰基化反应制备     | 合成除草剂原料                         | [123, 124] |
| 3-甲氧基苯并噻吩                      | $C_9H_8OS$      | 164.030 | 260~261<br>(101.3kPa) | 112     |                                            | 由 3-溴代苯并噻吩以甲醇钠转化法合成                            | 作为润滑油添加剂、硫化促进剂和合成除草剂的中间产物       | [125, 126] |
| 苯并噻吩-2-羧酸                      | $C_9H_6O_2S$    | 178.009 |                       | 240~241 |                                            | 由 2-苯并噻噁基锂、2-苯并噻噁基钠制备                          | 用于合成杀菌剂、杀虫剂的中间体                 | [127~129]  |
| 苯并噻吩-3-羧酸                      | $C_9H_6O_2S$    | 178.009 |                       | 179~180 | 遇水蒸气挥发, 难溶于水的结晶                            | 由 3-溴代苯并噻吩的格林尼亚化合物与二氧化碳反应合成                    | 用于制造杀菌剂                         | [130, 131] |
| 苯并噻吩-3-乙酸                      | $C_{10}H_8O_2S$ | 192.025 |                       | 110~111 |                                            | 用 3-氯甲基苯并噻吩以氰化钠转化, 然后水解法合成                     | 与吲哚基-3-乙酸相似, 是植物生长剂, 用于提高水果产量   | [132, 133] |
| 苯并噻吩砜 (俗名), 苯并噻吩-1,1-二氧化物      | $C_8H_4O_2S$    | 166.009 |                       | 141~143 | 遇水蒸气挥发, 在氯仿和丙酮中易溶, 在苯、乙醇、乙醚中难溶结晶           | 由苯并噻吩用双氧水氧化制得                                  | 苯并噻吩砜及其卤素衍生物是除草剂, 四氯二氢苯并噻吩砜是杀菌剂 | [134~136]  |
| 2,3-苯并噻吩酐, 2,3-二氧化代-2,3-二氢苯并噻吩 | $C_8H_4O_2S$    | 163.993 | 247<br>(101.3kPa)     | 121     | 遇水蒸气易挥发, 易溶于乙酸、乙醇、丙酮和苯, 在冷石油醚中为难溶结晶, 带强橙黄色 | 由 3-甲基苯并噻吩经溴化、水解法合成<br>由亚硝基苯转化为苯并噻吩-2-缩苯胺并水解合成 | 制造不对称硫靛染料中间体                    | [137, 138] |

几种 3-取代的苯并噻吩衍生物可起杀虫剂作用。例如, 3-氯苯并噻吩可作为杀虫药, 3-氯甲基苯并噻吩和 3-乙酰基苯并噻吩可作为除草剂<sup>[107,108,112,124]</sup>。苯并噻吩 3-乙酸与类似的吡咯-3-乙酸都是植物生长剂, 可用于櫻桃树种植物提高收获量。由 4-羟基苯并噻吩派生的杀虫剂叫 Mobam, 可以在商店买到, 化学名为 4-苯并[b]噻吩-N-甲基氨基甲酸酯<sup>[122]</sup>。几种卤代的苯并噻吩砒也有灭菌和除草剂作用。一系列 3-取代的苯并噻吩衍生物也有药物作用, 例如作为中枢神经系统调节剂、镇静剂、降压药和止痛药等<sup>[141]</sup>。

## 参考文献

- [1] Meyer, V., "Die Thiophengruppe", Braunschweig, 1888.
- [2] Steinkopf, W., "Die Chemie des Thiophenes", Leipzig, 1941.
- [3] Hartough, H. D., "Thiophene and Its Derivatives", Interscience Publishers, Inc., New York, 1952.
- [4] Hartough, H. D., Meisel, S. L., "Compounds with Condensed Thiophene Rings", Interscience Publishers, Inc., New York, 1954.
- [5] Fawcett, F. S., Ramussen, H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1705 (1949).
- [6] Waddington, G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 797 (1949).
- [7] Windholz, M. (ed.), "Merk Index", 9th ed., p. 9090, Merk & Co., Inc., Rahway, N. J., 1976.
- [8] Haines, W. E. et al., *J. Phys. Chem.*, **58**, 270 (1954).
- [9] Оболенцев, Р. Д., *Хим. перераб. соедин.*, **6**, 220 (1964).
- [10] Jeffery, G. H. et al., *J. Chem. Soc.*, 570 (1961).
- [11] "Organosulfur Intermediates", in "Pennwalt Bulletin", p. 264, Pennwalt Corporation, Philadelphia, Pa., 1973.
- [12] Kudchadker, A. P. et al., *Chem. Rev.*, **68**, 659 (1968).
- [13] Holland, R. S., Smyth, C. P., *J. Phys. Chem.*, **59**, 1088 (1955).
- [14] Phillippe, R., Piette, M. A., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **64**, 600 (1955).
- [15] Barton, T. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8854 (1972).
- [16] Gronowitz, S., in Katritzky, A. R. (ed.), "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 1, pp. 1~124, Academic Press, Inc., New York, 1963.
- [17] Babasman, V. S., in Blatt, A. H. (ed.), "Organic Syntheses Collective Volumes", vol. 2, pp. 466~468, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1943.
- [18] US 3265712 (1966), Jennings, T. J. (Shell Oil).
- [19] Melles, J., Backer, H., *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 314, 391 (1953).
- [20] Davies, W., James, F., *J. Chem. Soc.*, **15** (1954).
- [21] Benkasser, R. A., Currie, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1780 (1948).
- [22] Schick, J. W., Hartough, H. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 286 (1948).
- [23] US 3557068 (1971), Huber, L. K. (Pennwalt Corporation).
- [24] Overberger, C. G., Whelan, J., Jr., *J. Org. Chem.*, **26**, 4326 (1961).
- [25] Bluestone, H. et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 346 (1961).
- [26] *Chem. Mark. Rep.*, **62** (Nov. 10), (1975).
- [27] US 2853493 (1958), Weston, A. W. (Abbott Laboratories).
- [28] Weston, A. W., Michaels, R. J., Jr., in Rabjohn, N. (ed.), "Organic Syntheses Collective Volumes", vol. 4, pp. 915~918, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- [29] Emerson, W. S., Patrick, T. M., 同 [28], p. 980.
- [30] Scully, J. F., Brown, E. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6329 (1953).
- [31] SU 254234 (1968), Zeliskogo, N. D. (Institut fuer Org. Chemie).
- [32] Зарецкий, М. И. и др., *Ж. прикл. хим. (Ленинград)*, **44** (3), 579 (1971).
- [33] Зарецкий, М. И. и др., *Ж. прикл. хим. (Ленинград)*, **44** (4), 333 (1971).
- [34] Зарецкий, М. И. и др., *Ж. прикл. хим. (Ленинград)*, **47**, (9), 2087 (1974).
- [35] Зарецкий, М. И. и др., *Ж. прикл. хим. (Ленинград)*, **47**, (9), 2142 (1974).
- [36] Мирошниченко, А. А. и др., *Ж. прикл. хим. (Ленинград)*, **52** (1), 167 (1979).
- [37] Мирошниченко, А. А. и др., *Ж. прикл. хим. (Ленинград)*, **52** (6), 1375 (1979).
- [38] Мирошниченко, А. А. и др., *Ж. прикл. хим. (Ленинград)*, **53** (8), 1818 (1980).
- [39] Мирошниченко, А. А. и др., *Коже и хим.*, (8), 21 (1975).
- [40] Мирошниченко, А. А. и др., *Коже и хим.*, (10), 35 (1975).
- [41] Мирошниченко, А. А. и др., *Коже и хим.*, (2), 27 (1979).
- [42] Мирошниченко, А. А. и др., *Коже и хим.*, (5), 29 (1982).
- [43] Тайц, С. З. и др., *Коже и хим.*, (7), 30 (1984).
- [44] Hanson, C. et al., *J. Appl. Chem.*, **19** (11), 320 (1969).
- [45] Hanson, C. et al., *J. Appl. Chem.*, **20** (2), 42 (1970).

- [46] 阮湘泉、刘家棋、郭崇涛, 煤化工, (1), 24, 48~52 (1989).
- [47] Rasmussen, H. E., Ray, F. E., *Chem. Ind.*, **60**, 693 (1947).
- [48] GB 1345203 (1974), (Miland Yorkshire Tar Distillers Ltd.).
- [49] US 3822289 (1965), Clark, N. R., Webster, W. E. (Synthetic Chemicals, Ltd.).
- [50] US 3939179 (1976), Bell, T. R., Smith, P. G. (Pennwalt Corp.).
- [51] DE 1228273 (1962), (Pennwalt Chemicals Corp.).
- [52] US 3197483 (1965), Buchholz, B. et al. (Pennwalt Corp.).
- [53] Philips, R., 同 [17], p. 578.
- [54] ASTM D 931-47T.
- [55] Barnett, H. A. et al., *Anal. Chem.*, **32**, 842~844 (1960).
- [56] McKee, H. C. et al., *Anal. Chem.*, **20**, 301 (1948).
- [57] ASTM D 1685, 06-03, "Thiophene Content of Benzene by Spectrophotometry Test".
- [58] Paolini, V. et al., *Gazz. Chim. Ital.*, **45** (1), 385 (1915).
- [59] Porter, Q. N., Baldas, J., "Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds", p. 243, J. Wiley, New York, 1971.
- [60] Kaiser, R., "Chromatographie in die Gasphase", Bd. 3, S. 54, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1962.
- [61] Belyakova, L. D. et al., *J. Chromatogr.*, **91**, 699~704 (1974).
- [62] Колядр, Л. Я., "Новые способы переработки серого бензола", 1976.
- [63] Moziago, R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2092~2095 (1945).
- [64] DE 1921453 (1969), (Degussa).
- [65] Hirao, I., *J. Pharm. Soc.*, **73**, 1023~1024 (1953).
- [66] GB 1468111 (1975), (Pfizer Ltd.).
- [67] Gronowitz, S. et al., "Organic Syntheses Collective Volumes", vol. 5, pp. 149~151, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
- [68] FR 1460571 (1965), (Innothera).
- [69] Mikhailits, G. A. et al., *Gig. Tr. Prof. Zabol.*, **10**, 57 (1966).
- [70] Schroeder, E., *Pharm. Ztg.*, **121** (12), 406~408 (1976).
- [71] DD 257462 (1972), Dteinkopf, W., Luetzkendorf.
- [72] DE 1812404 (1968), Yoshimoto.
- [73] Nakanishi, M. et al., *J. Med. Chem.*, **16**(3), 214~219 (1973).
- [74] Namiki, S., *J. Jpn. Psychocom. Soc.*, (13), 180~186 (1973).
- [75] DE 2510936 (1975), (Chevron Research Co.).
- [76] *Med. Actual.*, **13**, 506 (1977).
- [77] GB 1120587 (1966), (Pfizer Ltd.).
- [78] Константинов, П. А. и др., Ж. орг. соедин., (8), 2590~2596 (1972).
- [79] Friedman, L. et al., *J. Org. Chem.*, **30**, 1453~1457 (1965).
- [80] Hartough, H. D., Conley, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 3096~3098 (1947).
- [81] Jones, C. W., Hura, C. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2444 (1921).
- [82] Nahnsen, R., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **17**, 2196 (1884).
- [83] US 4321399 (1978), (Smithkline Corp.).
- [84] Wiberg, K. B., McShane, H. F., "Organic Syntheses Collective Volumes", vol. 3, pp. 197~199, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1955.
- [85] Lamy, J. et al., *J. Chem. Soc.*, 4202~4205 (1958).
- [86] Petterson, K., *Acta. Chem. Scand.*, **4** (4), 395~396 (1950).
- [87] Sax, N. I., "Dangerous Properties of Industrial Materials", 5th ed., p. 1029, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1979.
- [88] National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", p. 610, 1979.
- [89] National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), "1980 Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", NIOSH Publication No. 81~116, p. 716, entry XM735000, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1981.
- [90] Sandmeyer, E. E., in Cleiton, F. E. (ed.), "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", 3rd rev. ed., vol. 2A, p. 2087, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.
- [91] Bray, H. G., Carpanini, F. M., *Biochem. J.*, **109** (2), 109 (1968).
- [92] Engel, J., *Chem. Ztg.*, **103** (5), 161~172 (1979).
- [93] Fuller, L. S. et al., *Informations Chimique*, (194), 177~181 (1979).
- [94] DE 2263992 (1972), (Ruetgerswerk).
- [95] DE 2535192 (1975), (Ruetgerswerk).
- [96] EP 1383 (1978), (Ruetgerswerk).
- [97] Зарепчий, М. Е. и др., Коже и хим., (11), 24~29 (1976).
- [98] Подольск, В. Г. и др., Коже и хим., (11), 32~35 (1981).
- [99] CS 135712 (1967), Huebsch, J., Vymetal, J..
- [100] Moore, R. J., Greensfelder, B. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2008~2009 (1947).
- [101] US 2537446 (1948), (Texas Co.).

- [102] US 2557664 (1946), (Texas Co.).
- [103] Lesiak, T., *Rocz. Chem.*, **38**, 1523~1527 (1964).
- [104] US 2478914 (1949), (Shell Dev. Co.).
- [105] Karaulova, E. N. et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **123**, 99 (1958).
- [106] Dann, O., Kokorutz, M., *Chem. Ber.*, **91**, 172~180 (1958).
- [107] US 2571742 (1951), (Texas Co.).
- [108] AT 195682 (1958), Rey, V..
- [109] Cherry, W. H. et al., *Aust. J. Chem.*, **20**, 313~320 (1967).
- [110] Blicke, E. F., Sheets, D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3768~3770 (1948).
- [111] GB 889002 (1962), (Union Carbide Corp.).
- [112] US 2806034 (1957), (Searle, G. D. & Co.).
- [113] Bordwell, F. G., Stange, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5939~5944 (1955).
- [114] US 3495967 (1968), (Mobil Oil Corp.).
- [115] Zyl, G. Van et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 4946~4949 (1961).
- [116] Stacy, G. W. et al., *J. Org. Chem.*, **30**(12), 4074~4078 (1965).
- [117] Stacy, G. W., Wollner, T. E., *J. Org. Chem.*, **32**, 3028~3032 (1967).
- [118] DE 241910 (1907), (Kalle & Co.).
- [119] DE 197162 (1906), (BASF).
- [120] DE 184496 (1906), (Kalle & Co.).
- [121] Perold, G. W. et al., *Chem. Ber.*, **92**, 293~298 (1959).
- [122] DE-AS 1278446 (1963), (Socony Mobil Oil).
- [123] Matsui, Y., Kanda, T., *Nippon Kagaku Zasshi*, **6** (1), 99~102 (1965).
- [124] US 2723191 (1955), (Monsanto Chem. Co.).
- [125] Matsui, Y., Adachi, Y., *Nippon Kagaku Zasshi*, **89** (2), 192~196 (1968).
- [126] US 2692884 (1954), (Monsanto Chem. Co.).
- [127] Shirley, D. A., Cameron, M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2788~2789 (1950).
- [128] DE 341837 (1920), (Gesellschaft Fuer Teerverwertung).
- [129] JP-Kokai 7648437 (1976), (Nihon Nohyaku).
- [130] Crook, E. M., Davis, W., *J. Chem. Soc. (London)*, 1697~1698 (1937).
- [131] US 2876235 (1959), (Searle & Co.).
- [132] Neidlein, R., Mrugowski, E. P., *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, **308** (7), 513~519 (1975).
- [133] Campaigne, E. et al., *Adv. Drug. Res.*, **5**, 11~15 (1970).
- [134] Bordwell, F. G. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1704 (1949).
- [135] US 2624664 (1953), (Monsanto Chem. Co.).
- [136] US 2682545 (1954), (Phillips Petroleum Co.).
- [137] US 212782 (1906), DE 214781 (1906), (BASF).
- [138] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 3., Aufl., Bd. 8, S. 758, Weinheim: Verlag Chemie GmbH, 1957.
- [139] Лягно, Э., Свиридов, С. М., *Хим. серорг. соедин.*, *содерж. нефтян. нефтиспрод.*, (9), 580~583 (1972).
- [140] National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances", p. 276, 1980.
- [141] Campaigne, E. et al., *Adv. Drug. Res.*, **5**, 1~47 (1970).

### 基本参考文献

1. Badertscher, D. E., Rasmussen, H. E., "Thiophene", in "Kirk-Othmer", 1st ed., vol. 14, pp. 95~102, 1956.
2. Meth-Cohn, O., "Thiophene", in "Kirk-Othmer", 2nd ed., vol. 20, pp. 219~226, 1969.
3. Buchholz, B., "Thiophene and Thiophene Derivatives", in "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 22, pp. 965~973, 1983.
4. Collin, G., Kleffner, H. W., "Thiophen and Benzo [b] thiophen", in "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 23, S. 217~225, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1981.
5. Meth-Cohn, O., "Comprehensive Organic Chemistry", vol. 4, pp. 798~838, Pergamon Press, Oxford • New York • Toronto • Sydney • Paris • Frankfurt, 1979.
6. Iddon, B., Scrowston, R. M., "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 11, pp. 177~381, 1970.
7. Scrowston, R. M., "Advances in Heterocyclic Chemistry", vol. 29, pp. 171~249, 1981.
8. Gronowitz, S. (ed.), "Thiophene and Its Derivatives", vol. 1, John and Sons, New York • Chichester • Brisbane • Toronto • Singapore, 1986; (1) Gronowitz, S., pp. 1~215; (2) Henriksson-Enflo, A., pp. 216~260; (3) Bohlmann, F., Cdero, C., pp. 261~324; (4) Galpern, G. D., pp. 325~351; (5) Press, J. B., pp. 353~436; (6) Belen'kii, L. I., Goldfarb, Ya. L., pp. 437~456; (7) Raasch, M. S., pp. 457~628; (8) Porter, A. E. A., pp. 629~650; (9) Porter, A. E. A., pp. 651~670; (10) Porter, A. E. A., pp. 671~744; (11) Benders, P. H. et al., pp. 745~758.
9. Gronowitz, S. (ed.), "Thiophene and Its Derivatives", vol. 2, John and Sons, New York • Chichester • Brisbane • Toronto • Singapore, 1986; (1) Taylor, R., pp. 1~108; (2) Cagniant, P. et al., pp. 119~158; (3) Manfred, G. et al., pp. 159~522; (4) Norris, R. K., pp. 523~630; (5) Norris, R. K., pp. 631~800.
10. Gronowitz, S. (ed.), "Thiophene and Its Derivatives", vol. 3, John and Sons, New York • Chichester • Brisbane • Toronto • Singapore, 1987; (1) Gronowitz, S., Hoern-

- feldt, A. -B., pp. 1~13; (2) Gronowitz, S., Hoernfeldt, A. -B., pp. 13~29; (3) Serowston, R. M., pp. 30~56; (4) Barker, J. M., Huddleston, P. R., pp. 56~97; (5) Musumarra, G., pp. 97~115.
11. Gronowitz, S. (ed.), "Thiophene and Its Derivatives", vol. 4, John and Sons, New York·Chichester·Brislane·Toronto·Singapore, 1990; (1) Gronowitz, S., Hoernfeldt, A. -B., pp. 1~294; (2) Spinelli, D. et al., pp. 295~396; (3) Press, J. B., pp. 397~502.
12. Gronowitz, S. (ed.), "Thiophene and Its Derivatives", vol. 5, John and Sons, New York·Chichester·Brislane·Toronto·Singapore, 1991; (1) Gronowitz, S., Hoernfeldt, A. -B., pp. 1~256; (2) Frejd, T., pp. 257~755; (3) Hakanson, R., pp. 755~906.
13. 王运武主编,《有机化学》,第二版,406~416 页,高等教育出版社,北京,1993 年。
14. 徐寿昌主编,《有机化学》,第二版,417~430 页,高等教育出版社,北京,1993 年。
15. 赵燕来等编,《杂环化合物导论》,139~159 页,高等教育出版社,北京,1992 年。
16. 范文廷编,《杂环化学》,136~140 页,北京大学出版社,北京,1991 年。

sanbenjiawan ranliao

三苯甲烷染料 Triphenylmethane Dyse 见阳离子染料及碱性染料。

san'ewan

三 噁 烷 Trioxane 见甲醛。

1,3,5-sanjiaben

1,3,5-三甲苯 Mesitylene 见多甲基苯。

sanjuqing'an

三聚氰胺 Melamine 见氰胺类化合物。

sanjuqingsuan

三聚氰酸 Triazinetriol 见氰尿酸和异氰尿酸。

sanjuyiquan

三聚乙醛 Paraldehyde 见乙醛。

sanlüjiaben

三氯甲苯 Benzotrichloride 见氯代烃。

sanqiangjiajibingwan

三羟甲基丙烷 Trimethylolpropane 见多元醇。



sanqiangjiayiwān

三羟甲基乙烷 Trimethylolethane 见多元醇。

sanyichun'an

三乙醇胺 Triethanolamine 见烷醇胺。

saomiaodianzixianweijing

扫描电子显微镜 Scanning Electron Microscope 见分析方法。

scansuan

色氨酸 Tryptophan 见氨基酸。

se he sehuhewu

## 铯和铯化合物 Cesium and Cesium Compounds

雷汉震 新疆有色金属研究所

|                |     |                 |     |
|----------------|-----|-----------------|-----|
| 1. 铯           | 829 | 1.4.4. 高纯金属铯的制取 | 832 |
| 1.1. 概述        | 829 | 2. 铯合金          | 832 |
| 1.2. 资源        | 829 | 3. 铯化合物         | 833 |
| 1.3. 性质        | 830 | 4. 产品规格与分析方法    | 834 |
| 1.3.1. 物理性质    | 830 | 5. 毒性和安全        | 834 |
| 1.3.2. 化学性质    | 830 | 6. 包装、运输和贮存     | 834 |
| 1.4. 提取        | 831 | 7. 经济状况         | 834 |
| 1.4.1. 富集      | 831 | 8. 用途           | 835 |
| 1.4.2. 铯化合物的提取 | 831 | 参考文献            | 835 |
| 1.4.3. 金属铯制取   | 832 |                 |     |

## 1. 铯

## 1.1. 概 述

铯[7440-46-2],元素符号 Cs,金黄色,稀有轻金属,为周期表中第 I A 族元素。原子序数 55,原子量 132.90,是碱金属中最重的金属。铯是在 1860 年由本生(R. W. Bunsen)和基尔霍夫(G. R. Kirchhoff)在对德国杜克海姆矿泉水的蒸馏残渣进行光谱研究时发现的。新的谱线为蓝色,根据拉丁语天蓝色的意思,给新元素取名为铯。

金属铯是最活泼的、正电性最强的碱金属,在氧及空气中能自燃。最重要的物理性质是具有独特的光电效应,普通光线的能量就足以游离出价电子。

1881 年,由塞特贝尔格(C. Setterberg)用熔盐电解氰化铯-氰化钡的方法首次制得金属铯。虽然在此之前用铯盐还原成金属没有成功,但随后其他科学工作者应用更普遍的是热还原法,对铯的制取又有了发展。直到 20 世纪 20 年代,铯用作吸气剂和用作钨丝的涂层以降低电子功函数之前,还没有重要的用途。

第一次世界大战前只有德国生产铯,但每年只有几百克。30 年代开始,美国才发展铯的生产,但在 50 年代前仍处于小规模阶段。从 1957 年开始,因成功地从处理锂云母提锂母液-混合碳酸碱中提取铷和铯,铯的生产才

略有起色,后来持续上升。

1958 年以后,由于铯在光电技术、光学、电子学、化工等领域的应用,特别是离子技术方面三大发展——离子推进火箭、磁流体发电、热电换能器的研究,使铯的应用产生了广阔的前途,产量也随之增加。

铯的主要提取原料为铯榴石和锂云母。铯榴石的组成为  $2\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。锂云母中含有锂、铷、铯,在提取锂盐的同时将母液中的铷和铯回收。光卤石中含有铷和铯,亦是提取铯的原料。

1958 年以来,中国已能用铯榴石和锂云母提锂母液进行批量的铯化合物和金属铯的生产,并能满足需要。中国铯的生产一直处于试验室阶段或半工业规模<sup>[1~3]</sup>。

1.2. 资 源<sup>[2,6]</sup>

铯在自然界中分布很广,地壳中的平均含量为 1.4ppm。海水中亦含有丰富的铯。

铯的矿物有铯榴石、铯锰星叶石、硼铯锂矿、硼铯铷矿等。但除铯榴石外,其他矿物稀少。铯通常分散在锂云母、光卤石、天河石、钾长石等矿物中。在处理锂云母、光卤石等矿物时,作为副产品回收铯,是工业上铯的重要来源。

铯榴石中铯含量较高(天然铯榴石的含量为 5~32%  $\text{Cs}_2\text{O}$ ),是铯的主要矿物。中国目前仅新疆产铯榴

续表

| 性 质                         | 数 据                              |
|-----------------------------|----------------------------------|
| 熔化热, J/g                    | 16.372                           |
| 熔化焓, J/(mol · K)            | 7.217                            |
| 蒸发热, J/g                    | 611                              |
| 熔化时体积增长, %                  | 2.66                             |
| 比热容, J/(g · K)              |                                  |
| 固态(20℃)                     | 0.217                            |
| 液态(沸点)                      | 0.239                            |
| 蒸气(沸点)                      | 0.156                            |
| 热导率, W/(m · K)              |                                  |
| 液态(熔点)                      | 18.4                             |
| 蒸气(沸点)                      | 6.0046                           |
| 电离电位, V                     | 3.893                            |
| 电子功函数, eV                   | 1.81                             |
| 电导率 固态(熔点) , S/cm           | $4.50 \times 10^4$               |
| 磁化率                         | $0.22 \times 10^6$               |
| 热中子俘获截面, m <sup>2</sup> /原子 | $(29.0 \pm 1.0) \times 10^{-28}$ |
| 热中子散射截面, m <sup>2</sup> /原子 | $(20.0 \pm 1.0) \times 10^{-28}$ |

石, 储量较小。铯榴石为粒状, 有时为立方体。无色, 有时白带灰、粉红或淡紫等色, 玻璃油脂光泽, 断口不平或贝壳状。莫氏硬度 6.5~7, 密度 2.67~3.03g/cm<sup>3</sup>。铯榴石在花岗伟晶岩中与绿柱石、锂云母、铌铁矿等共生, 是一种水化的铝硅酸盐, 组成为 Cs[AlSi<sub>3</sub>O<sub>6</sub>] · nH<sub>2</sub>O。由于铯榴石外形类似于石英, 常被忽视, 预期今后还能有新的发现。

铯矿石产于加拿大、纳米比亚、津巴布韦和前苏联。津巴布韦和前苏联的生产资料未见报道。加拿大曼尼托巴省贝尔尼克湖拥有铯榴石(含 23.3% Cs<sub>2</sub>O) 为储量(不包含中国)的 3/4, 约 350kt。津巴布韦比基塔地区含 24% Cs<sub>2</sub>O 的矿石约 130kt。锂云母中的铯则主要产于纳米比亚、莫桑比克等国。

中国铯的资源丰富, 主要赋存于盐湖卤水和锂云母中, 遍布全国。其中以江西、四川、青海储量最大。江西宜春钮钮矿, 是含细晶石富锰、钽、铌、锂、铍、铷、铯等多种金属大型花岗岩型矿床, 其中存在大量的锂云母, 含有丰富的锂、铷、铯等金属, 锂云母中含 Cs<sub>2</sub>O 为 0.2%。盐湖卤水以青藏高原, 特别是藏北高原和柴达木湖, 铷、铯含量很高, 资源丰富, 储量很大。在中国, 铯榴石储量极微, 锂云母将是提取铯的主要工业原料之一。

天然产出唯一的稳定的铯同位素 <sup>133</sup>Cs 是非放射性的。铯的同位素由铀裂变形成。<sup>137</sup>Cs 就是较普通的裂变产物, 可以从核反应堆的燃料中回收。

### 1.3. 性 质

#### 1.3.1. 物理性质

铯为金黄色(其他的碱金属均为银白色)、柔软、有延展性的金属。在碱金属中铯的熔点和沸点最低, 密度最大, 电子逸出功最小。铯的物理性质列于表 1<sup>[1-5]</sup>。

表 1 铯的物理性质

| 性 质                           | 数 据                                    |
|-------------------------------|----------------------------------------|
| 原子量 ( <sup>12</sup> C=12.000) | 132.905                                |
| 熔点, °C                        | 28.64 ± 0.17                           |
| 沸点, °C                        | 670                                    |
| 密度, g/cm <sup>3</sup>         |                                        |
| 固态 18 °C                      | 1.892                                  |
| 液态 40 °C                      | 1.827                                  |
| 粘度(熔点), mPa · s               | 0.686                                  |
| 蒸气压, kPa                      |                                        |
| 固态(从 -23 °C ~ 熔点)             | $\lg P = -4120/T + 11.321 - 1.0 \lg T$ |
| 液态(熔点 ~ 377 °C)               | $\lg P = -4042/T + 12.051 - 1.4 \lg T$ |

#### 1.3.2. 化学性质<sup>[4,5]</sup>

铯的活性很强, 在空气中迅速氧化和自燃, 与水作用特别激烈, 发生爆鸣, 甚至在一 116℃ 能与冰作用, 反应生成氢氧化物和氢。铯与所有非金属元素(除室温下不与氮化合物外)都能作用。铯与卤素有强烈的反应能力, 在氟和氯气中燃烧, 与液体溴反应时发生爆炸。加热时与碘起作用。铯的卤化物能与 Sb、Pb、Zn 等卤化物反应生成卤化物复盐。这些复盐大都是难溶的。借助这一性质, 可将铷、铯混合物与其他碱金属分离。铯与磷和硫作用能引起爆炸, 在 450℃ 能与氢作用。从 300℃ 开始能从玻璃中置换出硅, 从而迅速破坏玻璃。铯能生成硅化物和锗化物, 这些化合物迅速被水分解, 当与稀酸接触时着火。铯能生成水溶性硫化物和多硫化物。铯能与某些元素形成金属间化合物, 如钠、铋、硅、锗、硒、碲等, 特别是汞, 能以不同的比例生成多种化合物。

铯能生成简单的烷基和芳基化合物。铯是所有元素中正电性最强的元素, 它将形成具有最大离子型特征的金属-碳键, 其离子特性值比其他碱金属都高。

碱金属的金属衍生物都是高度活性的化合物, 会迅速氧化或水解。大多数场合, 它们在空气或水中暴露时会自燃, 甚至比金属态或金属氢化物的活性更大。特别是铯, 其有机化合物的活性很强, 对有机合成很有作用。

铯盐的化学活性一般强于其他碱金属化合物。简单阴离子碱金属盐类的溶解度, 通常随碱金属原子量的增加而增加, 而复合阴离子碱金属盐类的溶解度则随原子量的增加而减小。铯的简单阴离子盐类通常容易吸潮和

易溶,但溶解度小的铯盐和阴离子复合物通常不易水化和吸潮。

## 1.4. 提 取

### 1.4.1. 富 集

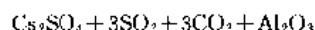
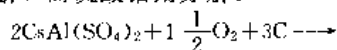
对铯榴石选矿一般研究得不多,由于铯榴石无磁性,密度为  $2.67 \sim 3.03 \text{ g/cm}^3$ ,其性质与伴生的大量脉石如石英、长石等十分相近,用常规的磁选、重选方法很难有效分离。据美国矿山局的试验,采用反浮选工艺是有希望的<sup>[6]</sup>。该工艺是用氢氟酸抑制铯榴石,用胺类捕收剂浮选长石和石英等脉石矿物,添加硫酸调整 pH  $1.4 \sim 2.7$ ,并加入少量硫酸铝以减少泥化影响。试验结果从含  $8.1\%$  Cs 的原矿中选出了含  $20.4\%$  Cs 的精矿,回收率  $86.6\%$ 。

### 1.4.2. 铯化合物的提取

铯榴石的处理方法有酸法、碱性熔融焙烧、氯化挥发焙烧和矿石直接还原等。酸法有硫酸法、盐酸法、氢氟酸法和氢溴酸法等<sup>[2]</sup>。

#### 1.4.2.1. 酸法

(1) 硫酸法 硫酸法分解矿石是基于矿石中含有充足的氧化铝。硫酸浸出后,可以从溶液中直接得到铯矾。铯矾是碱金属中最难溶的一种,用再结晶办法可以除去铯矾中的碱金属杂质。其方法是将经过细磨的矿石与硫酸混合,在反应器中加热到  $120^\circ\text{C}$  浸出 2h,热过滤的溶液冷却后,得到铯矾沉淀。重结晶两次(冷却至  $40^\circ\text{C}$ )即可得到较高纯度的铯矾。铯矾经  $250^\circ\text{C}$  脱水后,加入适量的碳,于  $900 \sim 950^\circ\text{C}$  焙烧,因硫酸铯的热稳定性较大不被分解,而硫酸铝则分解:



分解后的矾以水浸出得到硫酸铯溶液,通过阳离子交换树脂,铯被吸附,再用稀盐酸淋洗,则硫酸盐转化为氯化物。溶液蒸发、干燥后,再溶解,调整 pH 以除去微量金属杂质后再蒸干,即可得到纯的固体氯化铯。简要流程见图 1 所示。

铯矾亦可用氢氧化铵加入铯矾溶液中,使生成氢氧化铝沉淀析出,但此种沉淀成絮状,不易过滤,损失较大。溶液中的硫酸铯及硫酸铵通过离子交换树脂转化为氯化物,溶液蒸干,并于  $400^\circ\text{C}$  挥发除铵盐即可得到氯化铯。

(2) 盐酸法 此法分解矿石亦很有效。盐酸和铯榴石在  $100^\circ\text{C}$  浸出 4h,用水浸出得到氯化铯溶液。向溶液中加入三氯化铋则生成  $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$  复盐沉淀。沉淀在沸水中水解生成  $\text{SbOCl}$ ,氯化铯转入溶液中。经除杂质、蒸干、煅烧,即可得到固体氯化铯。简要流程见图 2 所示。

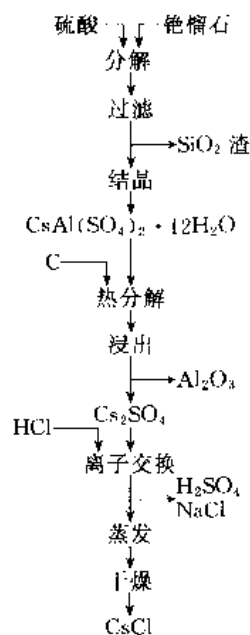


图 1 硫酸法分解矿石

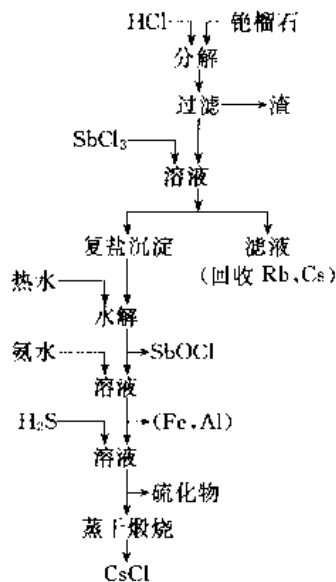


图 2 盐酸法分解矿石

1.4.2.2. 碱性熔融焙烧 此法是将经过细磨的矿石与碳酸钙和氯化钙配料,在  $900^\circ\text{C}$  焙烧 1h,使熔剂与金属硅酸盐矿物作用。烧块于  $80^\circ\text{C}$  浸出 1h,即可得到含碱金属的氯化铯溶液。

1.4.2.3. 氯化挥发焙烧 将经过细磨的矿石与石灰石、氯化钙混合,在真空中于  $1250 \sim 1300^\circ\text{C}$  焙烧,从气相冷凝得到挥发物氯化铯。

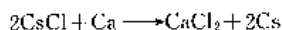
锂云母是提取锂、铷、铯的重要工业原料,从锂云母石灰石烧结法提锂后的混合碳酸碱或碳酸锂母液中可用氯锡酸盐法或铁氰化物法提取铯。向混合碱或碳酸锂母液通入二氧化碳除去大量的钾后,用盐酸处理溶液,加入

四氯化锡以生成氯锡酸铯 ( $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ ) 优先沉淀。将氯锡酸铯加热分解, 四氯化锡挥发即得到氯化铯。或向碳酸铯母液直接加入亚铁氰化钠及氯化锌, 使铯优先生成  $\text{Cs}_2\text{ZnFe}(\text{CN})_6$  沉淀。沉淀干燥, 在空气中加热, 生成碳酸铯及不溶性铁和锌的混合物, 然后用水浸出, 即得到不纯的碳酸铯溶液。

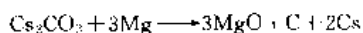
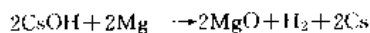
混合碳酸碱亦可用 4-仲丁基-2-( $\alpha$ -甲基苯基) 酚 (BAMBP)-磺化煤油萃取法提取铯, 此法效果颇佳。中国用 *t*-BAMBP-二乙苯体系从锂云母提锂母液中提取铯。铯的分离系数高, 提取铯化合物的纯度好, 是一种十分有效的提取方法<sup>[7]</sup>。盐湖卤水中亦有采用磷酸铵无机离子交换和斜发沸石离子交换法提取铯。

#### 1.4.3. 金属铯制取

(1) 真空热还原法<sup>[1,4]</sup> 此法是制取金属铯的最简便方法。铯的化合物 (如卤化物、氢氧化铯、碳酸铯、硫酸铯、铬酸铯和硝酸铯等) 用强还原性金属 (如锂、钠、钙、镁、锆、铝或硅等) 在温度约 700~800℃ 下还原, 减压下将铯蒸气冷凝收集。其中氯化铯用钙还原是最好的方法:

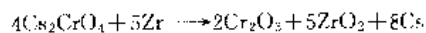


用镁还原氢氧化铯、碳酸铯或铝酸铯 (煅烧铯矾的残渣) 亦可得到金属铯:



金属铯在真空中于 300℃ 进行蒸馏, 可进一步除去杂质。

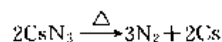
铬酸铯的锆还原, 用于光电管材料铯的制取, 通常在抽真空的管内进行。但锆还原速度快, 产生爆炸反应, 要求良好的装置和严格控制反应。如将铬酸铯和锆粉按 1:4 混合, 在温度 700℃ 于真空中加热, 金属铯几乎可以定量地产出:



铬酸铯的硅还原, 可以控制铯的蒸气在恒速下排出。这已广泛用于光电管面板沉积铯。

铯榴石经粉碎脱水后, 于真空中用理论过量 2~3 倍的钠或钙分别于 800℃ 和 900℃ 进行还原, 可得到含钠、钾和杂质较高的粗金属铯。根据钠、钾和铯蒸气压的差别, 经过多次蒸馏后可得到纯度较好的金属铯。

(2) 热分解法<sup>[1,2]</sup> 叠氮化铯是稳定的, 但加热时容易分解, 在 350℃ 附近可放出氮。用叠氮化铯与硫酸铯水溶液置换反应, 或叠氮酸中和碳酸铯均可制得叠氮化铯。在真空中于 500℃ 左右进行热分解可获得金属铯:



另外, 氢化铯热分解亦可制得金属铯。

(3) 电解法<sup>[8,10]</sup> 首次制得金属铯, 是由塞特贝尔格用电解氯化铯-氯化钡熔体而制得。加入氯化钡的作用是降低熔体的熔点。金属铯也可用汞阴极从浓的水溶液中电解生成汞齐, 再将汞齐蒸馏回收铯。熔盐电解最适当的电解质应是卤化物体系。但一般应向熔盐卤化物中加入第二种组分, 以降低电解质的熔点。用铅作阴极, 在 670~700℃ 电解熔融氯化铯可制得铯-铅合金, 在真空中蒸馏合金即可得到金属铯。

#### 1.4.4. 高纯金属铯的制取

要制取纯度很高的金属铯, 最好采用高纯盐类作原料。制取金属铯操作过程使用的设备材料及贮存金属的材料应注意选择, 在 200℃ 以上可选用不锈钢或镍材, 200℃ 以下可采用低钠玻璃。

铯盐的提纯, 通常是采用铯矾、氯化铯锶、氯化铅铯、二碘化铯、碘溴化铯、硝酸铯重结晶法, 或萃取法、离子交换等。多卤化物重结晶, 从铯盐分离其他碱金属十分有效。

铬酸铯的锆还原, 可制得高质量的金属, 但制取量很小, 不适于制取若干克的高纯金属。采用热分解法和控制氧化低温高真空蒸馏法可有效地制取高纯金属铯。

热分解法制取高纯铯<sup>[9]</sup>, 关键是先制取高纯的叠氮化铯。可用离子交换法制取纯的叠氮酸后, 再与经过提纯的碳酸铯中和制得高纯叠氮化铯。在 4~5 个相连接的玻璃蒸馏容器装置中, 高真空中 400~500℃ 使  $\text{CsN}_3$  分解。氮气挥发后将铯从第一反应容器蒸馏到第二反应容器中, 封离第一节容器。再将铯蒸馏到第三容器中, 封离第二节容器。这样经过 3~4 次蒸馏, 即可制得 99.998% 的高纯度金属铯。

控制氧化低温高真空蒸馏法<sup>[11]</sup>。根据碱金属蒸气压计算可知, 碱金属之间的相对挥发度在 200℃ 以下相差较大, 采用低温蒸馏可提高提纯的效果。另外已知碱金属氧化物的蒸气压比相应的金属低得多, 因此, 利用控制氧化使金属铯中的杂质碱金属转变为氧化物, 则蒸馏提纯的效果可大大提高。

将提纯的氯化铯用高纯钙还原得到金属铯, 然后向金属铯中按计算通入控制数量的氧, 使铯优先氧化成氧化物, 铯亦有部分氧化。经过扩散、反应均匀后, 在真空中于 200℃ 左右蒸馏, 即可得到 99.998% 的高纯金属铯。这已在铯原子钟的铯束管中得到应用。

## 2. 铯合金

铯能与其他元素形成合金。目前研究较多的是铯与碱金属所组成的低熔点合金, 这是由于要充分利用其低

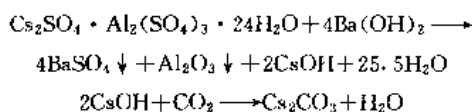
熔点性质,可用作原子反应堆的热载体。组成相当于Na约7%,低熔点为 $-30^{\circ}\text{C}$ 。组成相当于KCs,低共熔温度 $-39^{\circ}\text{C}$ 。组成相当于Rb约13%,温度为 $-39^{\circ}\text{C}$ 。三元低共熔体组成为Cs约73%、K约24%、Na约3%,其低共熔温度约 $-72^{\circ}\text{C}$ 。铯和锂无论在固态或液态,均不混熔,不合金化<sup>[12~14]</sup>。

其次,研究较多的是铯与第IV及第V族元素间的体系,这是由于要利用其光敏性质。例如铯和锑、铋、金形成的合金,在光的作用下具有释放电子的性质,特别是双金属化合物,如SbCs,具有最大的光量子产率,可用于制造光电管。铯的硅、锗合金,有可能用作热电转换器的收集极或原子钟的铯源<sup>[15~17]</sup>。

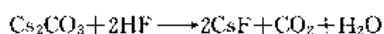
铯与铁、铝、铜、银等常见金属不形成合金或化合物。

### 3. 铯化合物<sup>[5,18,19]</sup>

(1) 碳酸铯  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  [29703-01-3],白色结晶固体,610 $^{\circ}\text{C}$ 开始分解,分解前是比较稳定的。易于吸潮,溶于酒精,特别易溶于水。碳酸铯可通过草酸铯热分解失去一氧化碳而制得。如草酸铯含有过量草酸时,应先在250 $^{\circ}\text{C}$ 除去草酸,再在540 $^{\circ}\text{C}$ 使草酸铯分解为碳酸铯。也可用硫酸铯或铯铝矾与氢氧化钡反应制取氢氧化铯,再用二氧化碳中和氢氧化铯溶液而制得碳酸铯:

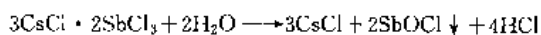


(2) 氟化铯  $\text{CsF}$  [13400-13-0],无色立方系结晶,熔点648 $^{\circ}\text{C}$ ,沸点1250 $^{\circ}\text{C}$ ,密度4.1g/cm<sup>3</sup>。氟化物是铯盐中溶解度最大的盐。氟化铯的制取可用碳酸铯或氢氧化铯与氢氟酸中和,溶液蒸发、干燥,于400 $^{\circ}\text{C}$ 使挥发组分蒸发即可。



氟化铯的吸湿性极强,应贮存于充满惰性气体的密闭容器中。氟化铯已用作多种催化剂、氟化剂和用作焊接熔剂。

(3) 氯化铯  $\text{CsCl}$  [7647-17-8],无色立方晶体,熔点645 $^{\circ}\text{C}$ ,沸点1300 $^{\circ}\text{C}$ ,密度3.97g/cm<sup>3</sup>。易溶于水。制取氯化铯最容易的方法是碳酸铯或氢氧化铯用盐酸中和即可。若起始原料为硝酸铯,则用过量盐酸重复蒸发来制备。当铯榴石用盐酸法分解时,其工艺过程的主要产品是氯化铯。盐酸分解矿石后的溶液,加入稍微过量的三氯化铋使铯生成 $3\text{CsCl} \cdot 2\text{SbCl}_3$ 复盐沉淀,复盐转入沸水中,水解生成 $\text{SbOCl}$ 沉淀后,得到氯化铯溶液:



溶液加氨水处理,除去铁、铝后,溶液再加三氯化铋使成

复盐沉淀,即可除去大量的铵盐。水解后溶液再通入 $\text{H}_2\text{S}$ 使杂质成硫化物沉淀,将溶液过滤、蒸干、煅烧,即可得到氯化铯。另外,复盐也可用真空热分解的方法,即在450 $^{\circ}\text{C}$ 真空蒸馏使三氯化铋蒸馏出来( $\text{SbCl}_3$ 沸点220 $^{\circ}\text{C}$ ),残留的氯化铯用水溶解后,用 $\text{H}_2\text{S}$ 处理使微量的铋成红色的三硫化二铋沉淀除去,即可得到氯化铯水溶液。

(4) 溴化铯  $\text{CsBr}$  [7787-69-1],无色立方晶体,熔点636 $^{\circ}\text{C}$ ,沸点1300 $^{\circ}\text{C}$ ,密度4.43g/cm<sup>3</sup>。其溶解度在25 $^{\circ}\text{C}$ 时,为123g/100g  $\text{H}_2\text{O}$ 。制取溴化铯的方法,可用氢溴酸中和碳酸铯或氢氧化铯即可。亦可在氢溴酸法分解铯榴石的工艺中提取。由于溴化铯在液溴中的溶解度很大,因而使铯榴石与热的氢溴酸反应提取铯,再用液溴萃取使溴化铯富集,蒸发除溴可得到纯的溴化铯。

(5) 碘化铯  $\text{CsI}$  [7789-17-5],无色立方晶体,熔点621 $^{\circ}\text{C}$ ,沸点1280 $^{\circ}\text{C}$ ,密度4.51g/cm<sup>3</sup>。碳酸铯或氢氧化铯和氢碘酸作用,可直接得到碘化铯。碘化铯易溶于水,0 $^{\circ}\text{C}$ 时溶解度为44g/100g  $\text{H}_2\text{O}$ ,60 $^{\circ}\text{C}$ 时为160g/100g  $\text{H}_2\text{O}$ 。碘化铯亦可用氯化铯溶液与氢碘酸直接合成,蒸发浓缩,结晶,在高温赶除 $\text{HCl}$ 后即可得到碘化铯。

碘化铯已用作光学晶体材料。应用其发光性能以提高荧光屏的荧光强度,增强亮度和制造闪烁计数器等。

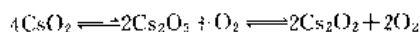
(6) 硝酸铯  $\text{CsNO}_3$  [7789-18-6],无色六方晶系或立方晶系晶体,熔点414 $^{\circ}\text{C}$ (分解),密度3.68g/cm<sup>3</sup>。易溶于水,在0 $^{\circ}\text{C}$ 时溶解度为9g/100g  $\text{H}_2\text{O}$ ,100 $^{\circ}\text{C}$ 时为197g/100g  $\text{H}_2\text{O}$ 。因此,利用水溶液硝酸铯重结晶提纯,是一个比较经济方便的方法。将碳酸铯溶于硝酸,溶液蒸发浓缩即得到硝酸铯。硝酸铯亦很容易从氯化铯制备,即氯化铯溶液与过量的硝酸加热,点至检验氯根消失为止,即可得到硝酸铯。若制取少量硝酸铯时,可用氯化铯与硝酸银作用而获得。

(7) 硫酸铯  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  [10294-54-9],无色斜方晶系或六方晶系,熔点1010 $^{\circ}\text{C}$ ,密度4.24g/cm<sup>3</sup>。易溶于水。硫酸铯可从铯矾制取。当用硫酸法分解铯榴石时,从溶液中直接得到铯矾。将铯矾脱水后,于900~950 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧,浸出即得到硫酸铯溶液。硫酸铯亦可在铯矾溶液中加入氢氧化钡使氧化铝沉淀。但这种沉淀不能回收,损失大,且氢氧化钡是一种较贵的试剂。若向铯矾溶液中加入石灰,可以使氧化铝成一种容易过滤的沉淀析出。过滤除去钙、铝,可得到硫酸铯溶液。经蒸发、浓缩即得到硫酸铯。

(8) 铯矾 硫酸铯铝,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  [7784-17-0],无色,八面晶体,熔点117 $^{\circ}\text{C}$ ,密度1.97g/cm<sup>3</sup>。是一种水合硫酸盐的复盐。铯矾是碱金属矾中最难溶的一种。在100 $^{\circ}\text{C}$ 时溶解度为32g/100g  $\text{H}_2\text{O}$ ,温度50 $^{\circ}\text{C}$ 时溶解度降至1.5g/100g  $\text{H}_2\text{O}$ 左右。因此,再结晶可除去铯矾中的碱金属杂质。纯的铯矾是制备各种铯盐的一种理想的原始物料。

(9) 氢氧化铯  $\text{CsOH}$  [21351-79-1]<sup>[20]</sup>。可用电解氯化铯水溶液来制备。电解槽的阳极和阴极在分开的隔室内,阴极为汞和铯汞齐,由汞齐水解即可得到氢氧化铯水溶液。溶液在铂皿中于  $180^\circ\text{C}$  蒸发可得到一水化物  $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,在真空中  $400^\circ\text{C}$  加热可进一步脱水得到无水化合物。氢氧化铯是强碱,腐蚀性很大。氢氧化铯很容易从空气中吸收二氧化碳。与一氧化氮反应可得到亚硝酸铯。在大气压和高温下,一氧化碳和固体  $\text{CsOH}$  反应,生成甲酸铯、草酸铯和碳酸铯。氢氧化铯亦可用硫酸铯与氢氧化钡反应而制得。

(10) 铯的氧化物<sup>[20]</sup>  $\text{Cs}_2\text{O}$  (氧化铯) [20281-00-9],  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  (过氧化铯) [12053-70-2],  $\text{Cs}_2\text{O}_3$  (三氧化二铯),  $\text{CsO}_2$  (超氧化铯) [12018 61 0]。铯能生成系列的氧化物,可以从低价氧化物  $\text{Cs}_7\text{O}$  到超氧化物  $\text{CsO}_2$ 。其制备方法可用金属在空气或氧中控制氧化而生成。金属铯在空气中完全氧化生成超氧化铯,控制氧化或添加金属于一氧化物中可制得低价氧化物。已经证实有 4 种低价氧化物存在:  $\text{Cs}_7\text{O}$ ,  $\text{Cs}_4\text{O}$ ,  $\text{Cs}_7\text{O}_2$  和  $\text{Cs}_3\text{O}$ 。一氧化铯在冷态时为柠檬黄色,室温时为橙黄色, $180^\circ\text{C}$  以上为樱桃红色。三氧化二铯为黑色,超氧化铯为红黄色。在氧气氛存在下,一定温度范围内存在下面可逆反应:



三氧化二铯再进一步分解的产物为一氧化铯。

金属铯在氨溶液中控制氧化,亦可得到低氧化物。

## 4. 产品规格与分析方法

金属铯是以 99%、99.9% 和 99.99% 纯度产品供应市场。铯化合物有工业级和高纯级,工业级最低标准为 98~99%。

铯及其化合物的产品规格,除高纯金属铯和各个品种的高纯铯化合物外,还有特殊级别的频标专用金属铯、用于闪烁晶体原始物料特殊级别的碘化铯和用于 X 射线图像增强管的特殊级别的掺钠碘化铯等。

矿物中铯的测定,可用硫酸和氢氟酸分解矿石得到可溶性状态的铯,再用原子吸收分光光谱法测定。铯化合物中的金属杂质元素,亦采用原子吸收分光光谱测定。产品的化验方法已有报道。

## 5. 毒性和安全

铯和铷相似,在生物体内铯与钾的代谢有密切的关系。铯在某种程度上可代替钾。试验表明,铯对动物有一定的毒性,其中毒性特征是神经肌肉兴奋。在各种铯化合物中氯化铯的毒性最低,而氢氧化铯的毒性最大。推测氢氧化铯毒性较高的原因与其碱性有关。在喂食低钾饮食的动物进食约 0.39% 的铯就发生过度兴奋,且进行性加剧,最后死于惊厥。但是,铯对人体的作用尚不清楚。迄

今为止,尚无误食铯引起急性中毒的病例报告,仅发现高浓度氢氧化铯具有一定的刺激作用<sup>[21]</sup>,强碱,对皮肤有刺激性和腐蚀性,特别是眼睛容易受刺激和腐蚀。铬酸铯和碘化铯,当加热时放出有害的气体。因此在操作时,应该尽量避免直接接触化合物和避免大量吸入铯。当处理干燥的铯盐时,应注意在通风厨通风良好的环境下进行操作。

金属铯,化学活性很强,与水作用激烈,会引起爆炸和燃烧,其氧化物烟雾会伤害眼睛、呼吸系统和皮肤。因此,凡和铯接触的设备和器皿必须经彻底干燥,处理金属的一切操作必须在氩气保护和在通风良好的条件下进行。

由于金属铯的化学活性特强和铯的某些化合物具有一定的毒性和刺激性,操作人员必须穿戴工作服、防护帽或防护面罩,使用不透水的手套等,衣物应容易脱去。当金属着火时不能用水、四氯化碳或二氧化碳灭火,避免引起反应导致激烈爆炸。可用干燥的氯化钠或干燥的苏打灰灭火。与铷相同,当金属与皮肤接触时不能直接用水冲洗,应先浸入矿物油中,用钳子将金属取出后再用水洗,或用外用药油直接涂敷亦甚为有效。

## 6. 包装、运输和贮存

金属铯,由于对水和空气特别活泼,因此,操作、贮存和运输均需采取特别措施。铯是在真空中封装于耐热玻璃的小瓶中,或包装于可重复使用的不锈钢圆筒中。运输时,盛铯的玻璃小瓶要用铝箔卷起,置于填充有膨胀蛭石的金属盒中。金属盒应支持在填充有膨胀蛭石的木箱中,以防震动、机械冲击和防火。

铯的化合物,大多数都会不同程度地吸潮,必须贮存于密封完好的容器中,并放置在干燥的地方。氟化物有毒性,氢氧化物是强碱。在某些条件下,碳酸铯可能呈碱性反应,均需小心处理和贮存。

## 7. 经济状况

荷兰、英国、德国、日本、加拿大、前苏联和美国等均生产铯的化合物和金属铯。1983 年美国主要的生产者是在宾夕法尼亚州的凯威奇铍工业公司 (KBI) 的宾州稀有金属部。美国的铯完全依赖进口,加拿大是主要的铯矿石来源,而德国金属公司则是铯化合物的主要国外供应者。

多年来,铯及其化合物的主要需求是研究中的各个领域。例如,美国铯的 75% 消费用于研究领域。70 年代由于石油价格猛涨,引起对能源担心而致研究电力生产手段如 MHD 的研究,使铯的需求在 1984~1985 年出现新热潮。铯用于石油裂解和化工合成催化剂、活性促进剂是铯的重要用途。近几年来,日本进口矿石和进口铯化合物用于生产甲基丙烯作催化剂的用量增加,也用于光

纤维和光学晶体。近几年日本铯的需求量保持在每年35~40t的水平上。随着对铯研究的实际应用,世界铯的总需求在增长。但对铯没有贮备的目标。可以相信,世界铯的生产能满足世界对铯的需求<sup>[3,22]</sup>。近几年来,估计世界铯化合物的需求量约70~80t/a,金属铯约3~4t/a。

中国自1958年开始,用新疆铯榴石小规模生产铯化合物和金属铯。80年代,从处理锂云母提锂后的混合碱中回收和生产多种铯化合物,年生产能力达吨级。此外,还从盐湖卤水进行铯化合物的提取试验和提供少量产品,但规模很小。

目前,中国铯的需求量不大,估计年消费量铯化合物约600~800kg,金属铯数千克。但随着工业的迅速发展,消费量逐年递增。

金属铯的价格:高纯级(99.99%),1990年约40~50元/g,1994年约50~70元/g。

铯化合物的价格:工业级800~1500元/kg,高纯级2500~6000元/kg。

## 8. 用途<sup>[2~4]</sup>

铯的主要工业用途,在真空管制造中用作吸气剂以除去痕量的氧;利用铯独特的光电性能用于制造光电管和光电倍增管的光电阴极材料,这已用于光电仪器和电子射线仪器中;电视技术中广泛应用的低压电子束摄像管都采用铯阴极;用金属外延片作衬底的摄像管冷阴极已经应用;带示像放大器的低压电子束摄像管,是光通量极小区域内扩大视觉限度的最有前途的仪器;使用低压电子束摄像管和低压电子束摄像放大管的高灵敏性电视系统,已用于军事技术,用作侦察及宇宙电视。

铯的光电性能可用于红外瞄准镜和夜视仪,用作不可见光信号的红外灯,类似于现在警卫和边境巡逻中采用的装置。用在寻靶导弹头部的光电池,可在战斗中跟踪、拦截和摧毁敌人的飞机。

很多铯的合金亦是光电材料,但是,双金属光敏表面的电敏感物质通常是金属间化合物而不是合金。如化合物Cs<sub>3</sub>Sb有特别高的光电敏感性。

铯的辐射能频率具有长时间的稳定性,在电子学和光谱学上作为频率标准,亦用作时间的标准。目前铯原子钟的精度已达 $1 \times 10^{-13}$ s。铯钟已广泛用于运输、通讯、军事和宇航上。

铯的卤化物具有发光性能,用铯激活的碘化铯晶体已广泛用于制造闪烁计数器。钠激活的碘化铯具有比其他卤化物更大的X射线阻止能力,已用于制造X射线图像增强管。这种增强管用于医用X射线机,具有很高的分辨率、强度和稳固性,且折射率很低。

溴化铯用于制造光学晶体。氟化铯在有机合成中用作氟化剂。

铯盐可用于安眠药、镇静剂及医治癫痫病的药剂。含

有氯化铯的药膏,有疏通经络、活血化瘀、镇痛消肿、止咳平喘等作用,对支气管炎、早期高血压、扭挫伤及各种痛疼均有效。铯放射性同位素用作标记体来诊断肿瘤,尤其是脑或其他深部组织收到很好的效果。目前,<sup>137</sup>Cs的应用仅次于<sup>60</sup>Co。<sup>137</sup>Cs是一种核裂变产物,半衰期为30年,具有高能量的 $\gamma$ 射线,已用于研究和放射性治疗、金属探伤、食物和药品消毒等。氯化铯可用于超速离心分离病毒、脱氧核糖核酸(DNA)和其他大分子的密度梯度介质。

铯的化学活性大,电离电位低,能改变主催化剂的表面性质,使其具有更好的活性、选择性和稳定性,并能延长使用寿命,防止催化剂中毒。在氨合成、硫酸合成、氢化、氧化、聚合、腈的合成等催化合成反应中都已应用。如环氧乙烷合成、甲基丙烯酸酯树脂生产等已开始大量使用硫酸铯和硝酸铯作催化剂。

氢氧化铯用于碱性蓄电池的电解质组分以降低冰点,能在-50℃工作。氢氧化铯亦可用于重油脱硫的试剂。

铯的主要用途还是一些正在研究发展的新兴技术部门。如用作磁流体发电、热电换能器、离子推进技术等。目前已取得很大进展和开始进入实际应用阶段。

磁流体发电是以石油、煤、天然气或核能产生的高温导电流体高速通过磁场,在电感应作用下由热能直接转变成电能。若以铯盐作为磁流体发电机等离子区的工作气体的加成剂,可增进工作气体的离子化及传导率,从而大大提高发动机的总效率。

热电换能器是利用铯等离子的热离子的活性,将热能直接转变为电能。在二极管阴阳两极之间充以铯蒸气,则可改善转换器的运行效果,提高热电极的电子发射速度,中和管中的空间电荷,减少集电极的能量损失。在原子能和宇宙飞行器领域内的研究,已开始进入实际应用阶段。

铯离子推进发动机是以铯作为推进剂。这种发动机比冲大,速度快。因为铯容易电离,熔点和沸点均较低,且原子量大,能在较低的温度下产生最大的推力。据报道,1964年前苏联发射的载人宇宙飞船就是用铯离子发动机来进行轨道控制的。用铯作为火箭发动机推进剂,不但可供宇宙火箭的足够推力,且消耗燃料少,工作可靠,能长期持续工作。这在地球卫星和宇宙飞船中已进行了大量研究和开始进入实际应用。

## 参考文献

- [1] 李铭谦,《国外铯工业》,118~125页,中国工业出版社,北京,1965年。
- [2] 铯科技协作组,《有色金属进展》,下篇,27分册,47~57页,中国有色金属工业总公司,北京,1984年。
- [3] 雷汉襄摘译,新疆矿冶,2,30~32(1986)。



- [4] 稀有金属应用编写组,《稀有金属应用》,上册,49页,冶金工业出版社,北京,1974年。
- [5] Whalay, T. D., "The Chemistry of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium", 2nd ed., p. 380. 1975.
- [6] 稀有金属手册编辑委员会,《稀有金属手册》,上册,337页,419页,冶金工业出版社,北京,1992年。
- [7] 陈正炎等,稀有金属, **16** (5), 331~337 (1992)。
- [8] Moolenaar, R. J., *J. Metals*, **16** (1), 21~24 (1964)。
- [9] 李玉纯译,国外稀有金属, **5**, 23~26 (1988)。
- [10] Hampel, C. A., "The Encyclopedia of Electrochemistry", pp. 1203~1224, Reinhold, New York, 1964.
- [11] 雷汉袁,稀有金属, **18** (6), 417~421 (1994)。
- [12] Hansen, M., "Constitution of Binary Alloys", 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1958.
- [13] Perelman, F. M., "Rubidium and Cesium", pp. 31~33, Macmillan. New York. 1965.
- [14] Elliott, "Constitution of Binary Alloys", 1st suppl., pp. 574~580, 1965.
- [15] Hampe, "Rare Metals Handbook", 2nd ed., pp. 436~439, Reinhold, New York, 1961.
- [16] Fisher, *Phys. Lett.*, **13** (1), 18~19 (1964).
- [17] Berthold, *J. Metals*, **14** (15), 355~358 (1962).
- [18] 日本化学会编,安家驹、陈之川译,《无机化合物合成手册》,第2卷,127~130页,化学工业出版社,北京,1986年。
- [19] Simons, E. L. et al., *Talanta*, **13**, 199~204 (1966).
- [20] Mellor's, "Inorganic and Theoretical Chemistry", vol. **1**, sup. **1**, part 2, p. 2345, Longmans, London, 1965.
- [21] 北京医学院第三附属医院职业病科编,《金属中毒》,398~401页,人民卫生出版社,北京,1977年。
- [22] 吴荣华摘,有色与稀有金属国外动态, (20), 17 (1994)。

sha chongji

## 杀虫剂 Insecticides

陈万义 中国农业大学 (5., 6., 8.~12.)

李增民 中国农业大学 (1.~4., 7.)

|        |          |     |        |            |     |
|--------|----------|-----|--------|------------|-----|
| 1.     | 综述       | 839 | 5.3.4. | 吡唑硫磷       | 848 |
| 2.     | 无机杀虫剂    | 839 | 5.3.5. | 三唑磷        | 849 |
| 2.1.   | 无机砷杀虫剂   | 839 | 5.3.6. | 噁唑磷        | 849 |
| 2.1.1. | 砷酸铅      | 839 | 5.4.   | 磷酸杂环烷基酯类   | 849 |
| 2.1.2. | 砷酸钙      | 839 | 5.4.1. | 保棉磷        | 849 |
| 2.1.3. | 亚砷酸盐     | 840 | 5.4.2. | 亚胺硫磷       | 850 |
| 2.2.   | 无机氟杀虫剂   | 840 | 5.4.3. | 灭蚜松        | 850 |
| 2.2.1. | 氟化钠      | 840 | 5.4.4. | 杀扑磷        | 850 |
| 2.2.2. | 氟硅酸钠     | 840 | 5.4.5. | 伏杀磷        | 850 |
| 2.2.3. | 氟铝酸钠     | 840 | 5.4.6. | 甲基吡啉磷      | 850 |
| 2.3.   | 其他无机杀虫剂  | 840 | 5.5.   | 磷酸羧基甲基酯类   | 850 |
| 3.     | 天然杀虫剂    | 840 | 5.5.1. | 马拉硫磷       | 851 |
| 3.1.   | 烟碱       | 840 | 5.5.2. | 马拉氧磷       | 851 |
| 3.2.   | 除虫菊素     | 841 | 5.5.3. | 乐果         | 851 |
| 3.3.   | 鱼藤酮      | 842 | 5.5.4. | 氧乐果        | 852 |
| 3.4.   | 其他植物源杀虫剂 | 842 | 5.5.5. | 稻丰散        | 852 |
| 3.5.   | 微生物杀虫剂   | 843 | 5.5.6. | 灭蚜磷        | 852 |
| 4.     | 有机氯杀虫剂   | 843 | 5.6.   | 磷酸取代烷基酯类   | 852 |
| 4.1.   | 滴滴涕      | 843 | 5.6.1. | 内吸磷和甲基内吸磷  | 852 |
| 4.2.   | 六六六和林丹   | 844 | 5.6.2. | 甲拌磷        | 853 |
| 4.3.   | 环戊二烯类杀虫剂 | 844 | 5.6.3. | 叔丁磷        | 853 |
| 5.     | 有机磷杀虫剂   | 845 | 5.7.   | 磷酸烯基酯类     | 853 |
| 5.1.   | 概述       | 845 | 5.7.1. | 敌敌畏        | 853 |
| 5.2.   | 磷酸芳基酯类   | 846 | 5.7.2. | 速灭磷、久效磷与磷胺 | 854 |
| 5.2.1. | 对硫磷      | 846 | 5.7.3. | 毒虫畏与杀虫畏    | 854 |
| 5.2.2. | 对氧磷      | 846 | 5.8.   | 磷酸胍基酯类     | 854 |
| 5.2.3. | 甲基对硫磷    | 847 | 5.9.   | 磷酸酰胺类      | 855 |
| 5.2.4. | 倍硫磷      | 847 | 5.9.1. | 甲胺磷        | 855 |
| 5.2.5. | 杀螟硫磷     | 847 | 5.9.2. | 乙酰甲胺磷      | 855 |
| 5.2.6. | 丙溴磷和硫丙磷  | 847 | 5.9.3. | 甘氨酸磷       | 855 |
| 5.3.   | 磷酸杂环基酯类  | 848 | 5.9.4. | 异柳磷        | 855 |
| 5.3.1. | 二嗪磷      | 848 | 5.9.5. | 烯虫磷        | 856 |
| 5.3.2. | 毒死蜱      | 848 | 5.10.  | 磷酸酯类       | 856 |
| 5.3.3. | 甲基嘧啶磷    | 848 | 5.11.  | 磷酸酯类       | 857 |

|                                      |     |                          |     |
|--------------------------------------|-----|--------------------------|-----|
| 5.11.1. 敌百虫                          | 857 | 7.4.2. 烯菊酯               | 871 |
| 5.11.2. 苯硫磷                          | 857 | 7.5. 合成                  | 872 |
| 5.11.3. 地虫硫磷                         | 857 | 7.5.1. 酸部分的合成            | 872 |
| 5.12. 合成                             | 857 | 7.5.2. 醇部分的合成            | 874 |
| 5.13. 作用机制                           | 859 | 7.5.3. 酯的合成              | 875 |
| <b>6. 氨基甲酸酯类杀虫剂</b>                  | 860 | 7.6. 作用机制                | 875 |
| 6.1. 概述                              | 860 | <b>8. 特异性杀虫剂</b>         | 875 |
| 6.2. <i>N,N</i> -二甲基氨基甲酸酯            | 861 | 8.1. 保幼激素类似物             | 875 |
| 6.2.1. 抗蚜威                           | 861 | 8.1.1. 昆虫激素              | 875 |
| 6.2.2. 苯丁硫威                          | 861 | 8.1.1.1. 保幼激素            | 875 |
| 6.3. <i>N</i> -甲基氨基甲酸酯               | 861 | 8.1.1.2. 蜕皮激素            | 876 |
| 6.3.1. 甲萘威                           | 861 | 8.1.1.3. 脑激素             | 876 |
| 6.3.2. 克百威                           | 861 | 8.1.2. 保幼激素类似物           | 876 |
| 6.3.3. 仲丁威和异丙威                       | 861 | 8.1.2.1. 烯虫酯             | 877 |
| 6.3.4. 残杀威、二氧威和噻虫威                   | 861 | 8.1.2.2. 蒙五一二            | 877 |
| 6.3.5. 灭蚊威                           | 862 | 8.1.2.3. 蒙七七七            | 877 |
| 6.3.6. 地虫威                           | 862 | 8.2. 昆虫几丁质合成抑制剂          | 877 |
| 6.4. <i>N</i> -甲基氨基甲酸酯脒酯             | 862 | 8.3. 绝育剂                 | 879 |
| 6.4.1. 涕灭威                           | 863 | 8.3.1. 烷基化试剂             | 879 |
| 6.4.2. 灭多威                           | 863 | 8.3.2. 抗代谢物              | 879 |
| 6.4.3. 杀线威                           | 863 | 8.3.3. 其他绝育剂             | 879 |
| 6.4.4. 抗虫威                           | 864 | 8.4. 诱致剂                 | 880 |
| 6.4.5. 久效威                           | 864 | 8.5. 驱避剂                 | 881 |
| 6.5. <i>N</i> -甲基- <i>N</i> -取代氨基甲酸酯 | 864 | 8.6. 拒食剂                 | 881 |
| 6.5.1. 硫双灭多威                         | 864 | <b>9. 熏蒸剂</b>            | 883 |
| 6.5.2. 丁硫克百威                         | 864 | 9.1. 磷化铝                 | 883 |
| 6.5.3. 丁酰猛杀威                         | 865 | 9.2. 氰化苦                 | 883 |
| 6.6. 其他氨基甲酸酯化合物                      | 866 | 9.3. 溴甲烷                 | 884 |
| 6.7. 合成                              | 866 | 9.4. 硫酰氟                 | 884 |
| 6.8. 作用机制                            | 867 | <b>10. 其他杀虫剂</b>         | 884 |
| <b>7. 拟除虫菊酯杀虫剂</b>                   | 867 | <b>11. 杀螨剂</b>           | 885 |
| 7.1. 概述                              | 867 | 11.1. 卤代物                | 885 |
| 7.2. 环丙烷羧酸类                          | 868 | 11.2. 含 C=N 和 N=N 双键的化合物 | 886 |
| 7.2.1. 丙烯菊酯                          | 868 | 11.3. 有机硫化合物             | 886 |
| 7.2.2. 胺菊酯                           | 868 | 11.4. 有机锡化合物             | 887 |
| 7.2.3. 氯菊酯                           | 868 | 11.5. 杂环化合物              | 887 |
| 7.2.4. 氯氰菊酯                          | 869 | 11.5.1. 噻螨酮              | 887 |
| 7.2.5. 溴氰菊酯                          | 869 | 11.5.2. 哒螨酮              | 887 |
| 7.2.6. 氟氯氰菊酯                         | 869 | 11.5.3. 啉螨酯              | 888 |
| 7.2.7. 甲氰菊酯                          | 870 | 11.5.4. 吡螨胺              | 888 |
| 7.2.8. 氯氟氰菊酯                         | 870 | 11.6. 抗生素杀螨剂             | 888 |
| 7.3. 非环丙烷羧酸酯                         | 870 | <b>12. 害虫抗药性</b>         | 889 |
| 7.3.1. 氰戊菊酯                          | 870 | 12.1. 行为抗药性              | 889 |
| 7.3.2. 氯氰菊酯                          | 871 | 12.2. 生理生化抗药性            | 889 |
| 7.4. 非酯类化合物                          | 871 | 12.3. 治理对策               | 890 |
| 7.4.1. 醚菊酯                           | 871 | <b>参考文献</b>              | 890 |

## 1. 综述

能杀死昆虫等有害动物,保护农作物正常生长和人畜健康的药剂统称为杀虫剂。按其杀虫作用可分为5类:(1)胃毒杀虫剂。害虫食用药剂后中毒而死。(2)触杀杀虫剂。害虫接触药剂而死。(3)熏蒸杀虫剂。害虫被药剂蒸气熏蒸而死。(4)内吸杀虫剂。药剂被植物吸收后,在植物体内传导,害虫取食后死亡。(5)特异性杀虫剂。这类药剂的作用不是直接杀死害虫,而是通过药剂的特异性作用,干扰或破坏昆虫的正常生理活动和行为以达到杀死害虫的目的或影响其繁殖后代,或降低其适应环境的能力,达到防治目的。包括拒食剂、诱致剂、驱避剂、几丁质合成抑制剂、绝育剂和保幼激素类似物。一种杀虫剂常常兼有数种杀虫作用,如胃毒、触杀兼而有之,或触杀并有熏蒸作用等。目前已广泛使用的杀虫剂,按来源分,包括3大类:无机杀虫剂、天然杀虫剂和有机合成杀虫剂。

使用杀虫剂防治害虫历史上早有记载,在诸多的害虫防治手段中,利用化学药剂防治害虫,效果最为明显,也最为及时,尤其在发生突发性虫害时,危害能降到最低。因此,化学杀虫剂的研究、生产开发得到了迅速的发展。在20世纪初,应用的材料主要包括含砷化合物、石灰硫黄、石油类、烟碱和除虫菊素等。第一次世界大战到第二次世界大战期间,无机药剂中增加了氟化物,植物性药剂中增加了鱼藤酮,同时也出现了一些有机合成药剂,如二硝基化合物和硫氰化物。第二次世界大战期间兴起了氯化烃类杀虫剂。瑞士开发的滴滴涕(DDT),英国、法国开发的六六六,其后美国开发的毒杀芬、艾氏剂、狄氏剂为合成农药的发展和使用起到了里程碑的作用。同时,二战期间德国提出的一类新的有效杀虫剂——有机磷化合物,不但使合成农药得到了更高速的发展,而且使内吸杀虫剂进入实用。20世纪中叶,卓越的植物源杀虫剂除虫菊素又受到了重视,同时出现了除虫菊素的类似物——拟除虫菊酯。

在历史上,杀虫剂的生产曾占有所有农药(包括杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂等)生产的大部分。其后由于除草剂的迅速崛起,全世界杀虫剂的销售额于1971年起列居除草剂之后<sup>[1]</sup>。1992年世界农药市场杀虫剂的销售额为74.0亿美元<sup>[2]</sup>,占农药总销售额的29.4%(除草剂为114.4亿美元,占45.3%)。在各类合成的杀虫剂中,有机磷类占第一位(39%),氨基甲酸酯类占20%,拟除虫菊酯类相对增长较快(占18%),苯甲酰胺类昆虫生长调节剂的品种逐渐增多,重要性也在增加。

杀虫剂的广泛使用使农业生产得到了很大的发展。过去所使用的一些杀虫剂,如滴滴涕、六六六等对环境的污染及对生态环境的影响逐渐被人们认识,引起各国的高度重视。随着滴滴涕、六六六在很多国家的禁用,寻求高效、低毒、低残毒、与环境相容性好的品种,是当前农

药科学家所追求的目标。

在目前所使用的有机合成杀虫剂中,以有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯为主要结构类型。随着人类对生态环境的重视,人们越来越需要选择性高的非杀生性杀虫剂代替目前使用的杀生性杀虫剂。

随着害虫对常规杀虫剂抗药性的不断增加,以及化学农药对人类和环境的影响引起公众广泛的关注,人们对可作为取代害虫防治剂的生物源农药产生了很大的兴趣。最有兴趣的有苏云金杆菌产生的毒素蛋白,链霉菌产生的大环内酯(如齐墩霉素)及杆状病毒——核型多角体病毒和颗粒状病毒等。虽然到1991年其销售额还不到杀虫剂总销售额的2%,但近几年这方面的研究相当活跃,有望成为杀虫剂的一个重要组成部分。

## 2. 无机杀虫剂

这是以无机物质为有效成分的一类杀虫剂。大多是砷、氟、硫的无机化合物。例如砷酸铅、氟化钠等。它们对昆虫的主要作用方式是胃毒和有限的触杀作用。在有机杀虫剂发现之前,无机化合物是杀虫剂的主要品种。它的发展要追溯到1865年巴黎绿(亚砷酸铜与醋酸铜的络合物)的生产,无机杀虫剂才开始工业化并得到发展,但是由于它们的杀虫作用单一、药效低、毒性高、药害大,每公顷使用的有效分量往往多到几千克,是杀虫剂发展的初级阶段。40年代以后,几乎都被有机合成杀虫剂所替代了。

### 2.1. 无机砷杀虫剂

用作杀虫剂的无机砷化合物主要有砷酸铅、砷酸钙、亚砷酸盐等。由于它们的毒性都很大,常在其外面染上警戒色,提醒使用者注意安全。

#### 2.1.1. 砷酸铅

砷酸铅是1892年由F.C. Moulton提出的杀虫剂<sup>[3]</sup>。在果树和大田作物上通常使用的是酸性砷酸铅 $[7784-40-9]$ ,  $PbHAsO_4$ 。它是由砷酸加到氧化铅的悬浮液中而制成的精细颗粒,基本上不溶于水,肥皂是它的助剂。 $LD_{50}$ 为10~50mg/kg<sup>①</sup>。砷酸铅常常和石灰硫黄合用喷雾来防治蝗虫。

#### 2.1.2. 砷酸钙

砷酸钙 $[7778-44-1]$ ,  $Ca_3(AsO_4)_2$ ,是1906年开始使用的无机杀虫剂。商品砷酸钙是砷酸二钙 $CaHAsO_4$ 、砷酸三钙 $Ca_3(AsO_4)_2$ 和砷酸五钙 $Ca_5H_2(AsO_4)_4$ 的混合物,是由 $Ca(OH)_2$ 加入到砷酸中得到的。颗粒的平均直

①  $LD_{50}$ 数值系指对鼠急性经口的半数致死量,下同。

径小到只有  $1\sim 2\mu\text{m}$ , 其  $\text{LD}_{50}$  为  $40\sim 100\text{mg/kg}$ 。广泛用于防治食叶性害虫, 主要使用粉剂, 它不能与肥皂和氟硅酸盐合用, 但是可以与烟碱、硫黄和矿物油合用。它的药害主要是由水溶性含砷化合物引起的。

### 2.1.3. 亚砷酸盐

亚砷酸盐是从氧化亚砷  $[\text{1327-53-3}^- \text{As}_2\text{O}_3]$  衍生出来的。氧化亚砷是煅烧砷矿石时于  $120\sim 150^\circ\text{C}$  升华, 冷凝后收集得到的, 是制造所有砷制剂的原料。氧化亚砷溶于碱性水中, 被用作毒饵, 如溶于  $\text{NaOH}$  水溶液中可以制成亚砷酸钠 (是正亚砷酸钠和偏亚砷酸钠的混合物)。将  $\text{As}_2\text{O}_3$  溶于过量的石灰水中, 可制成亚砷酸钙, 其粉剂可用于防治蝗虫。亚砷酸的铜盐  $[\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  或偏亚砷酸铜  $[\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  是灰绿色结晶, 对作物安全, 曾用于防治马铃薯甲虫、棉花害虫和疟蚊的幼虫, 其组成可能是  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}_2 \cdot 5\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ , 就是前面提到的巴黎绿  $[\text{12002-33-8}]$ ,  $\text{LD}_{50}$  为  $22\text{mg/kg}$ 。

### 2.2. 无机氟杀虫剂

用作杀虫剂的无机氟化合物主要有氟化钠、氟硅酸钠、氟硅酸钡和氟铝酸钠。它们都是氟氢酸、氟硅酸和氟铝酸的盐类化合物, 它们的杀虫作用除了与氟原子有关外, 还与它们在昆虫消化液中的溶解度有关, 水溶性太高的化合物如氟化钠、氟硅酸钠很易引起药害。

#### 2.2.1. 氟化钠

氟化钠  $[\text{7681-49-4}]$ ,  $\text{NaF}$ , 1930 年开始使用, 在杀蟑螂和蚂蚁的药粉中常含有它。通常和除虫菊素、硼砂及惰性粉混合使用, 加工成  $5\sim 10\mu\text{m}$  颗粒大小的粉剂。  $\text{LD}_{50}$  为  $200\text{mg/kg}$ 。由于其易溶于水, 不能在植物上安全使用, 常用氟化钡代替, 比较安全, 杀虫活性也很好。

#### 2.2.2. 氟硅酸钠

氟硅酸钠  $[\text{16893-85-9}]$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , 1940 年开始使用。它是由氟化氢和二氧化硅作用的产物再与碳酸钠作用而制得, 为白色粉末, 颗粒大小为  $25\mu\text{m}$ ,  $\text{LD}_{50}$  为  $125\text{mg/kg}$ 。虽然它本身微溶于水, 但与含盐的水形成溶解的氟化钠, 也易产生药害, 可用大量的石灰作为它的安全剂, 也可用比较不溶于水的氟硅酸钡代替。它除了用作杀虫剂, 在中国曾用于防治锈病, 取得很好的效果。

#### 2.2.3. 氟铝酸钠

氟铝酸钠  $[\text{15096-52-3}]$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , 又名冰晶石, 在格陵兰的天然矿石中存在, 也可以用合成的方法得到。用合成得到的氟铝酸钠比较轻, 松密度较好, 对于杀虫作用是有利的。1929 年开始用作杀虫剂。由于它的水溶性较

低, 对哺乳动物的毒性也较低 ( $\text{LD}_{50}$  为  $13500\text{mg/kg}$ ), 所以常被用来喷粉或喷雾防治苹果小卷蛾、墨西哥豆瓢虫、西红柿蛾、甲虫等。冰晶石不易溶于水, 但溶于稀酸或稀碱, 因此喷雾后的残渣可用稀盐酸洗涤除去。由于它和石灰反应的产物易产生药害, 因此不能与石灰混用。

### 2.3. 其他无机杀虫剂

许多无机物质在虫害防治中的应用目前已受到了限制, 并被更为安全的有机杀虫剂所替代。但也有某些物质有一些特殊的应用, 例如利用吐酒石或酒石酸锶钾用来防治果蝇和蓟马; 硼砂和硼酸曾用来防蛆。

硫黄及其硫化物是使用最广泛, 也是最古老的杀虫剂之一。研磨得非常细小的硫黄粉或制备成胶体的硫黄粉用来防治柑桔、棉花和大田作物的螨类, 也可在卫生上用来防治危害人类的体虱, 硫黄粉也是十分有用的杀菌剂, 可以喷粉, 也可以加工成可湿性粉剂兑水喷洒。

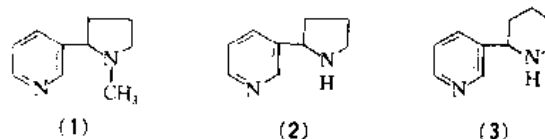
石硫合剂是多种多硫化钙的混合物, 包括五硫化钙、四硫化钙、硫代硫酸钙等, 可用作杀菌剂、杀螨剂和杀蚧剂。使用石硫合剂已是果树栽培的必要措施之一。脱水的石硫合剂在市场上有售, 使用者只要加入适量的水即可使用。

### 3. 天然杀虫剂

天然杀虫剂是来源于天然资源中(包括植物资源、微生物资源)具有杀虫活性的物质, 其中植物源杀虫剂的研究历史较长, 也最为重要。

#### 3.1. 烟碱

来自烟草的生物碱——烟碱 (nicotine)  $[\text{54-11-5}]$  (1), 又名尼古丁, 学名 *S*-1-甲基-2-(3'-吡啶基)吡咯烷, 是最早使用的杀虫剂之一, 早在 1690 年即用于防治梨网椿象, 1828 年确定了化学结构, 1904 年人工合成成功<sup>[4]</sup>。它是无色液体, 几乎没有气味, 沸点  $247^\circ\text{C}$ , 旋光度  $[\alpha]_D^{25}$  为  $-161.6^\circ$ 。在光和空气中氧化变黑, 并且变得很稠, 具有令人不快的气味。烟碱是带有两个碱基的生物碱, 与酸能形成盐。它的蒸气压较低,  $25^\circ\text{C}$  时为  $5.7\text{mPa}$ , 所以烟碱在温室中用作熏蒸剂, 在大田中由于它的熏蒸作用能更彻底地杀灭蚜虫, 同时不留有残余物, 不影响天敌的生存和危及使用者。



烟碱首先发现在烟草 (*Nicotiana tabacum*) 和黄花烟草 (*N. rustica*) 的叶子里, 含量大约为  $2\sim 14\%$ , 在 *Duboisia hopwoodii* 和 *Aesclepias syriaca* 中也有存在。在

已发现的烟碱类似物中具有杀虫作用的是去甲基烟碱 (nornicotine) [494-97-3] (2) [2-(3'-吡啶基)吡咯烷] 和假木贼碱 (anabasine) [494-52-0] (3) [2-(3'-吡啶基)哌啶]。烟碱可以用烟草或烟草废料加碱后水蒸气蒸馏,或在碱存在下用三氯乙烯萃取的原理来制备。

烟碱的  $LD_{50}$  为 30mg/kg。它是防治果树、蔬菜和观赏植物蚜虫、介壳虫、潜叶蝇等的触杀性杀虫剂,也是温室和防治家禽体虱的熏蒸剂。烟碱硫酸盐 [65-30-5] ( $C_{10}H_{14}N_2$ ) $\cdot$ H $_2$ SO $_4$  比较稳定,挥发性低,也被广泛用作杀虫剂,它比较安全,使用也方便,加入石灰或氨水即可释放出游离碱用于喷雾。

烟碱中毒的昆虫,一般是先兴奋、痉挛,而后陷入麻痹,最后导致死亡。烟碱是神经毒剂,对突触后膜或肌终板产生刺激后发生麻痹。当烟碱与受体相结合后,神经终板或肌终板的离子通道被打开,钠离子从细胞外流入,钾离子流出,引起膜的脱极化作用而发生移动电位。烟碱的离子化程度对于它透过神经鞘的离子栅(barrier)到达作用部位,及其与受体的相互作用,均有重要的影响。因烟碱离子(4)和乙酰胆碱(5)的直径非常相近,故烟碱则需要以非离子化状态进行渗透才能到达作用部位。

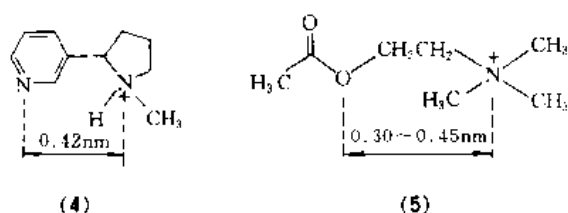
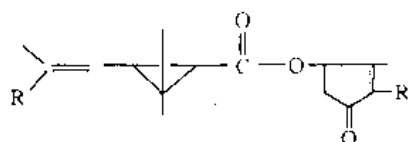


表 1 除虫菊素的化学结构



| 化 合 物                     | 分子式               | CAS 登录号      | R           | R'                            |
|---------------------------|-------------------|--------------|-------------|-------------------------------|
| 除虫菊素 I<br>(pyrethrin I)   | $C_{21}H_{28}O_3$ | [121-21-1]   | -CH $_3$    | -CH $_2$ CH=CHCH=CH $_2$      |
| 除虫菊素 II<br>(pyrethrin II) | $C_{22}H_{28}O_3$ | [121-29-9]   | -COOCH $_3$ | -CH $_2$ CH=CHCH=CH $_2$      |
| 瓜叶菊素 I<br>(cinerin I)     | $C_{20}H_{26}O_3$ | [25402-06-6] | -CH $_3$    | -CH $_2$ CH=CHCH $_3$         |
| 瓜叶菊素 II<br>(cinerin II)   | $C_{21}H_{28}O_3$ | [121-20-2]   | -COOCH $_3$ | -CH $_2$ CH=CHCH $_3$         |
| 茉莉菊素 I<br>(jasmolin I)    | $C_{21}H_{30}O_3$ | [4466-14-2]  | -CH $_3$    | -CH $_2$ CH=CHCH $_2$ CH $_3$ |
| 茉莉菊素 II<br>(jasmolin II)  | $C_{22}H_{30}O_3$ | [1172-63-0]  | -COOCH $_3$ | -CH $_2$ CH=CHCH $_2$ CH $_3$ |

### 3.2. 除虫菊素

除虫菊素 (pyrethrins) 是白花除虫菊 (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) 和红花除虫菊 (*C. coccineum*) 花中的杀虫成分。1924 年 H. Staudinger 和 L. Ruzik 确定了它们的化学结构。1840 年前后,除虫菊花在波斯(今伊朗)即有栽培,用于观赏或作杀虫药,19 世纪中叶传入欧洲,为世人所注意。现在非洲的肯尼亚有较多的栽培,其杀虫成分有除虫菊素 I、除虫菊素 II、瓜叶菊素 I、瓜叶菊素 II、茉莉菊素 I 和茉莉菊素 II 等 6 种,除虫菊素是 6 种杀虫成分中的主要组分。习惯上除虫菊素是指除虫菊素 I 和除虫菊素 II。它们的化学结构如表 1 所示。

除虫菊素中的 6 种杀虫成分是随着除虫菊品种、栽培条件、气候、土壤等不同而异,但除虫菊素 I、除虫菊素 II 是天然除虫菊素中的主要组分,占 60~70%。它们分子结构中都有手性碳原子,且酸醇部分都有双键。酸部分为 1*R-trans* 构型,醇部分为 *S* 构型。

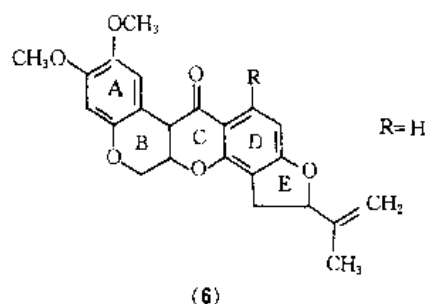
除虫菊干花经石油醚回流萃取,浓缩,得粗制粘稠物约含除虫菊素 30%,再经过脱蜡和脱色后,可得到含 60%除虫菊素的精品,即可供配制浸膏和加工其他制剂之用。如再用硝基甲烷等溶剂作进一步的精制,可得含量达 80~90%的无色粘稠状高纯度产品。 $LD_{50}$  为 820mg/kg。天然除虫菊素对光、空气、湿气、碱都是不稳定的。因此制剂中常加入抗氧化剂(如对苯二酚等)使耐贮存。也可以加入增效剂,最有效的增效剂有增效醚(PB)、增效胺(MGK-264)等。产品可用于防治卫生害虫(蚊、蝇

等)和某些农业害虫,如水稻飞虱、小麦蚜虫等。

天然除虫菊素是神经毒剂,具有强触杀作用,对昆虫有快速击倒和驱赶作用,对昆虫表皮的渗透作用也很强。中毒的昆虫是兴奋、痉挛、麻痹直至死亡。尽管进行了大量的研究工作,除虫菊素在昆虫体内麻醉作用的生化机制仍然不清楚,而对于昆虫生理上的改变,首先是一般神经纤维蛋白质正常所具有的双折射现象被破坏,同时发生了神经细胞内核染色体的团集,接着,脂肪性的神经髓鞘的双折射现象也开始消失,神经细胞中出现了空胞,而核染色体产生了溶解现象,最后,神经的细微构造被完全破坏,导致典型的除虫菊酯中毒症状的出现。

### 3.3. 鱼藤酮

鱼藤酮(rotenone)[83-79-4](6),是从毛鱼藤(*Derris elliptica*)和其他同属种的根中得到的。这些植物生长在东南亚,干的根叫土巴(Tuba)或地利斯(Derris),平均含量为4~5%,最高达到13%;也可以从中美洲和南美洲产的梭果豆植物(*Lonchocarpus* spp)的根中得到,干根叫丁波(Timbo)或古贝(Cube),平均含量为8~10%,最高含量达20%;还可以从直属于灰叶属(*Tephrosia*)、鸡血藤属(*Mundulea*)和豆薯属的各种植物的不同部位得到。

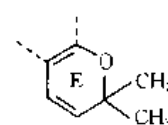


鱼藤酮于1895年得到分离,1932年F. B. LaForg等确定了化学结构<sup>[6]</sup>。开始是用来毒杀鱼的,用作箭上的毒品,对植物和哺乳动物是安全的,但对许多昆虫高毒。它是白色晶体(斜方晶系),熔点163℃,水溶液是左旋性的,几乎完全不溶于水,室温下,在水中的溶解度为0.17mg/L。易溶于多种有机溶剂,特别是氯代烃,但在四氯化碳中溶解度不大,不易溶于石油类溶剂。鱼藤酮暴露在空气中被氧化为黄色的去氢鱼藤酮,此过程被光或碱催化,因此鱼藤酮不能和碱性物质混配或混用。鱼藤酮结构的E环如为结构(7)所示,便为毛鱼藤酮(elliptone)[478-10-4];如结构中的R为羟基,便为苏门答刺鱼藤酮(sumatrol)[82-10-0],它是5-羟基鱼藤酮;鱼藤酮的类似物还有L-α-灰毛豆酚(L-α-toxicarol)[82-09-7],它是E环结构为(8)的5-羟基鱼藤酮;鱼藤素(xeguelin)[522-17-8],是灰毛豆酚5位上的羟基为氢原子所代替。

842



(7)



(8)

鱼藤酮的杀虫活性约是鱼藤酮其他类似物的5~10倍。纯的结晶可用溶剂萃取含有鱼藤酮的鱼藤根粉,然后浓缩萃取液得到。LD<sub>50</sub>为132~1500mg/kg。它是有选择性的触杀性杀虫剂和杀螨剂,能用于水稻、果树、蔬菜上蚜虫和红蜘蛛的防治。

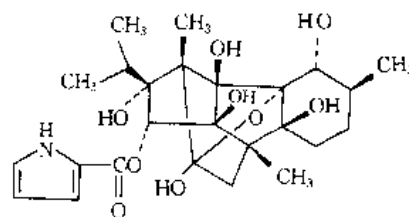
鱼藤酮是一个呼吸毒剂,作用过程较为缓慢。昆虫可以毫无挣扎地进入死亡。中了鱼藤酮毒的昆虫其氧气消耗量大大降低,干扰了由细胞色素b所催化的由还原型辅酶I(NADH)氧化为辅酶I(NAD)过程中电子的转移,因此也就抑制了由NAD催化所进行的三羧循环中间体的线粒体氧化反应。

### 3.4. 其他植物源杀虫剂

除了前述的3种植物源杀虫剂外,其他植物杀虫剂则要以赛葵芦、罗纳等为代表。

赛葵芦(sabadilla)是生长于中南美洲百合科(*Liliaceae*)含杀虫物质的植物(*Schoenocaulon officinale*)<sup>[6]</sup>,当地居民用它种子的粉杀虱子已有数世纪之久,亦可用于防治半翅目的食叶害虫。此种子中含一组生物碱——藜芦碱(veratrine)约2~4%,为杀虫活性的主要成分。其中约10%为瑟瓦定(cevadine),C<sub>32</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>9</sub>;13%为藜芦定(veratridine),C<sub>32</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>11</sub>。

罗纳(ryania)是生长在南美洲的植物(*Ryania speciosa*)<sup>[7]</sup>,其根和茎中含0.16~0.2%杀虫成分罗纳丹(ryanodine)[15662-33-9](9),C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>9</sub>。它具有触杀和胃毒作用,可用于防治玉米螟、甘蔗螟。熔点为219~220℃,LD<sub>50</sub>为750mg/kg。通常使用研细了的茎或甲醇萃取物制成的可湿性粉剂。



(9)

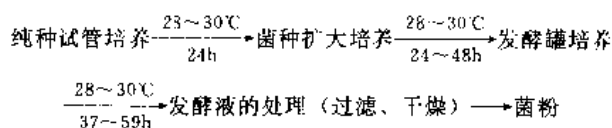
还有一些令人感兴趣的具有杀虫性能的植物源物质,如苦黄楝(quassia)<sup>[8]</sup>、蓖麻子碱(ricinin)、假向日葵酰胺(affinin)等。在中国还发现巴豆(*Croton tiglium*)的种子、雷公藤(*Tripterygium wilfordii*)的根中均有杀虫成分。近20年从植物如印楝(*Azadirachta indica*)和川楝(*Melia toosendan*)等中提取昆虫拒食剂的研究十分活跃。

### 3.5 微生物杀虫剂

利用细菌、真菌、病毒、原生动物等害虫的病源微生物,使害虫致病而死,从而控制虫害的杀虫剂称为微生物杀虫剂。已知能使昆虫致病的病源体包括450种病毒、80种细菌、460种真菌、250种原生动物和20种立克次氏体(rickettsiae)。其中有许多可以作杀虫剂使用,即将它们的孢子液、毒素液或病毒悬浮液接种在昆虫体上,或土壤、植物上使昆虫致病死亡。微生物杀虫剂的选择性很强,仅对相当类似的少数几种害虫有效,一般说,对其他害虫无害。它们普遍存在的缺点是对光、空气不稳定,且杀虫效果与使用的时间及当时的气候条件有很大关系。

中国目前大面积应用的微生物杀虫剂主要是苏云金杆菌及其变种和白僵菌,处于试验研究阶段的有乳状芽孢杆菌、绿僵菌、核型多角体病毒、质型多角体病毒、颗粒体病毒等。

苏云金杆菌库斯塔克变种(*Bacillus thuringiensis* var. *kurstaki*)防治鳞翅目害虫效果好。中国生产用的青虫菌、杀螟杆菌均为苏云金杆菌变种,其一般制备方法简述如下:



苏云金杆菌杀虫剂可在蔬菜、水稻、棉花、观赏植物上使用,对蚊幼虫有高度的选择毒性。

市场上第一个以昆虫病毒为基础的杀虫剂是核多角病毒的包涵物,主要用于棉花防治棉铃虫。

## 4. 有机氯杀虫剂

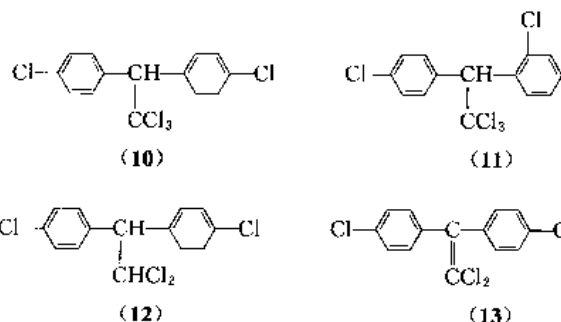
以有机氯化合物(主要指氯代脂肪烃、氯代芳烃等化合物)为杀虫成分的杀虫剂,是最早使用的一类有机合成杀虫剂。大部分有机氯杀虫剂在40年代中到50年代初开发成功,并在全世界开始广泛使用,到70年代已成为产量最大、使用最广的杀虫剂,在防治农、林、卫生害虫上曾发挥过重大作用。其主要品种如滴滴涕、六六六等在环境中不易分解,有严重的环境污染问题,目前在多数国家已被禁用。但由于某些品种的特殊功能,在某些方面还有使用。

### 4.1 滴滴涕

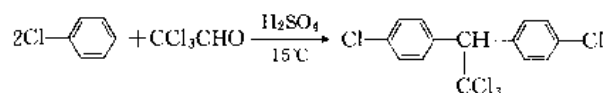
滴滴涕(DDT)[50-29-3](10),1,1,1-三氯-2,2-双(对氯苯基)乙烷,1874年由德国的P. Zeidler首次合成,1939年P. Müller发现它的杀虫活性<sup>[9]</sup>。

工业DDT为白色无定形粉末,由14个化合物组成,主要包括65~80%具有杀虫活性的对,对'-DDT,其他为

几乎没有杀虫活性的邻,对'-DDT[789-02-6](11)、TDE[72-54-8](12)等杂质。纯DDT为白色针状结晶,熔点109℃,蒸气压0.2μPa(20℃),不溶于水,易溶于大多数芳烃和氯代烃中,LD<sub>50</sub>为113~118mg/kg。在高于熔点的温度下,可脱氯化氢而成无活性的DDE[72-55-9](13)。痕量的铁盐、铝盐和铬盐能催化这个脱氯化氢反应。

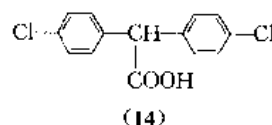


DDT是由1mol三氯乙醛和2mol氯苯在98%硫酸中缩合而得到的。



DDT是一种非内吸性的胃毒、触杀杀虫剂。它作用于昆虫的中枢神经系统神经膜的表面,使离子通透性改变而影响轴突传导,引起中毒,使昆虫兴奋、痉挛、麻痹而死亡。DDT还可以抑制呼吸酶,也可以由于对中枢神经系统的作用,诱导神经毒素的产生,这些也都是使昆虫致死的原因。

由于DDT在水中的溶解度特别低,蒸气压低,以及它的耐光、耐热性好,故成为长效也是耐久的杀虫剂。在室内其药效可维持一年之久,在叶面上,由于气候和缓慢分解的原因,药效不会保持那样久。问题是DDT因生物链的浓缩,使它在环境中更为顽强。DDT在体内通过还原性脱氯化氢反应,缓慢地变为TDE,进而转化为代谢物(14)排泄掉。

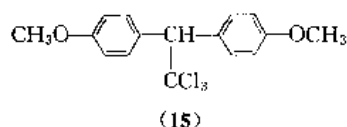


DDT曾用于果树、蔬菜、大田及森林上,防治数百种害虫。由于环境污染问题,现仅用于必要的卫生害虫防治,如为控制疟疾在住所进行滞留喷雾和为控制斑疹伤寒进行的集体消灭寄生虫计划。由于DDT在第二次世界大战中拯救了成千上万人的生命,1948年Müller获诺贝尔医学奖,成为农药史上光辉的一页。

甲氧DDT(methoxychlor)[72-43-5](15),1,1,1,1-



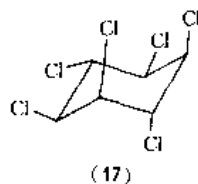
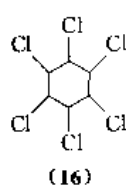
三氯-2,2-双(对甲氧基苯基)乙烷, 是 DDT 类似物中目前仍在使用的杀虫剂品种<sup>[19]</sup>。



纯甲氧 DDT 为白色粉末, 熔点 89℃, LD<sub>50</sub> 6000mg/kg, 工业品含对, 对'-异构体 85%。对许多昆虫, 它比 DDT 的击倒率高, 毒性比 DDT 低。在生物体内, 它很容易被微粒体氧化酶脱去甲基产生苯酚, 后者很易消除。因此, 甲氧 DDT 不会像 DDT 那样在生物体内积累, 较适合于在环境中使用, 遗憾的是对 DDT 产生抗药性的害虫对它也有抗药性。

## 4.2. 六六六和林丹

六六六 (16), 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷, 是 1825 年 M. Faraday 合成的, 1940 年后发现了它的杀虫作用<sup>[11,12]</sup>。到 70 年代它已成为世界上产量最大、使用最广泛的杀虫剂, 在害虫防治中发挥过重大的作用。六六六的杀虫活性成分为 γ-六六六。99% 以上的 γ-六六六称为林丹 [58-89-9] (17)。



工业六六六为具有难闻霉臭的灰白色固体, LD<sub>50</sub> 为 125mg/kg, 约于 65℃ 开始融熔。它含 10~18% 的 γ-异构体 (构型为 aaaaae), 熔点 112℃, LD<sub>50</sub> 为 88~270mg/kg。它至少有 4 个其他基本上没有活性的立体异构体: 55~70% α-异构体 (aaaaee 或 aaeaaa), 5~14% β-异构体 (eeeeee), 6~8% δ-异构体 (aeaeae), 3~4% ε-异构体 (aeaeae) 和痕量 η-异构体 (aeaeae)。工业品中还含有七氯环己烷和八氯环己烷两种无活性的杂质。γ-异构体是所有立体异构体中活性最强的, 活性比 δ-异构体大 5000~10000 倍。各异构体的溶解度有很大差别。纯 γ-异构体可用甲醇或醋酸处理工业品来得到, 它稍有芳香气味, 蒸气压 1.3mPa (20℃), 对热、光和氧化剂稳定, 但遇碱即分解生成 1,2,4-三氯苯和氯化氢。

六六六的制造方法是苯和氯气在紫外光照射下反应, 反应温度 25~40℃。

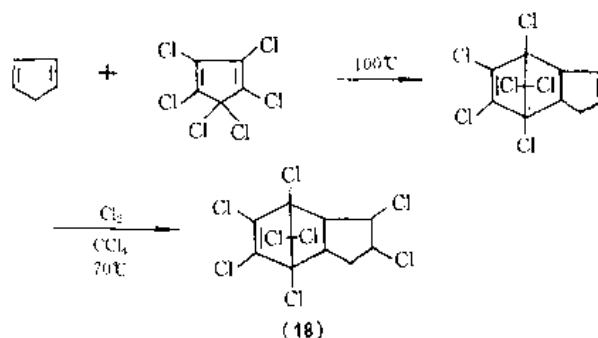
六六六是一种具有一些熏蒸作用的长效胃毒、触杀杀虫剂, 对刺吸式和咀嚼式口器害虫都有强烈的毒杀作用。它作用于昆虫的神经突触, 阻断神经的正常传导, 使昆虫动作失调、痉挛、麻痹, 直至死亡。

六六六性质稳定, 可在环境中残留, 污染环境, 并可积累在动物体的肝脏中。70 年代以来, 在一些国家相继被禁用。中国于 1983 年停止生产六六六。林丹在中国仍有生产, 但限制使用。

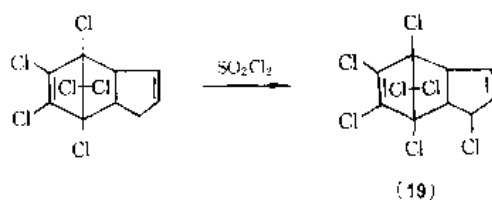
## 4.3. 环戊二烯类杀虫剂

环戊二烯类有机氯杀虫剂都是环烷烃的多氯代物, 其分子结构中的内式亚甲基桥都是通过狄尔斯-阿尔特反应连结上去的。这些化合物的开发是从 1945 年发现氯丹<sup>[13,14]</sup>开始的。

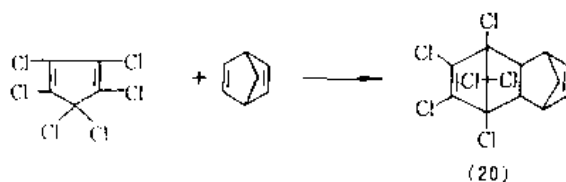
氯丹 (chlordan) [57-74-9] (18) 是六氯环戊二烯和环戊二烯的加成物再氯化了的产物。它有 α-反式异构体 [5103-74-2] 和 β-顺式异构体 [5103-71-9] 两种异构体。β-异构体有较高的杀虫活性。工业氯丹 [12789-03-6] 在碱性介质中脱去氯化氢。它易溶于许多有机溶剂, 不溶于水。LD<sub>50</sub> 为 457mg/kg。



七氯 (heptachlor) [76-44-8] (19) 是氯丹的类似物<sup>[15]</sup>, 其杀虫活性是氯丹的 3~5 倍, 毒性亦高于氯丹。它是用硫酰氯氯化六氯环戊二烯与环戊二烯的加成物得到的。

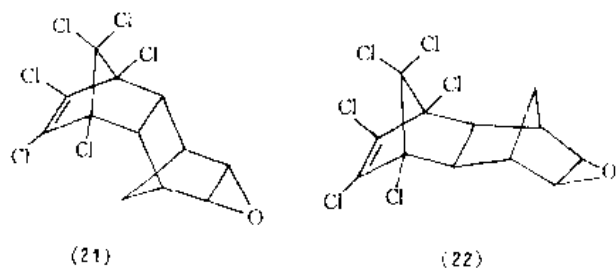


通过六氯环戊二烯的狄尔斯-阿尔特反应可以得到许多很有用的有机氯杀虫剂。例如, 六氯环戊二烯与双环 [2.2.1] 庚二烯反应可得到艾氏剂 (aldrin) [309-00-2] (20)<sup>[16]</sup>, 熔点 104℃, LD<sub>50</sub> 为 67mg/kg。

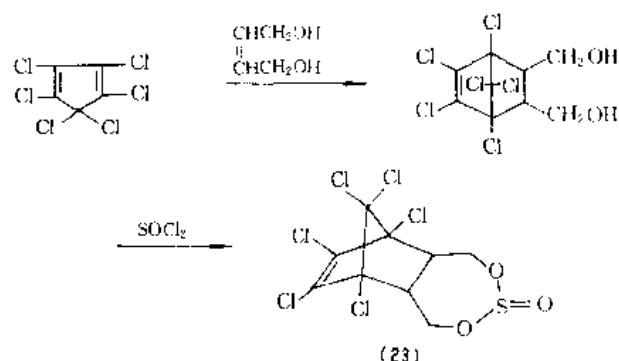


艾氏剂经氧化则生成狄氏剂 (dieldrin) [60-57-1]

(21)<sup>[17]</sup>, 熔点 176℃, LD<sub>50</sub> 为 87mg/kg。狄氏剂的立体异构体则为异狄氏剂 (endrin) [72-20 8] (22), 熔点 245℃, LD<sub>50</sub> 为 10mg/kg。



硫丹 (endosulfan) [115-29-7] (23) 亦为一种环戊二烯类杀虫剂<sup>[18]</sup>, 可通过下述反应得到:



工业硫丹不溶于水, 溶于有机溶剂, 熔点 70~100℃, LD<sub>50</sub> 为 110mg/kg, 是 4 份 α-顺式异构体和 1 份 β-反式异构体的混合物。α-异构体的活性较高。

环戊二烯类杀虫剂, 由于高亲脂性及其环氧化物的耐久性, 在土壤中的半衰期可长达 2~10 年之久, 已引起严重的环境污染问题, 除硫丹仍有应用之外, 其他品种多已被禁用或限制使用。

## 5. 有机磷杀虫剂

### 5.1. 概述

有机磷杀虫剂是以磷酸和磷酸的衍生物作为活性成分的各种药剂的总称。

有机磷化合物的研究约始于 1820 年, 直到 1932 年发现二烷基基磷酰氟对哺乳动物的毒性<sup>[19]</sup>, 才开始对它的生物活性进行研究。当时, 在德国以 G. Schrader 为首, 在英国以 B. C. Saunders 为首的研究组均致力于这一新领域的研究。第二次世界大战期间, 交通不便, 欧洲的杀虫剂供应短缺, 迫切需要新的杀虫剂, Schrader 及其合作者在这方面作出了杰出的贡献。他们从 1934 年起, 合成了数目众多的有机磷化合物, 并通过杀虫活性测定, 得到了许多杀虫活性优异的杀虫剂, 包括八甲磷、对硫磷、对氧磷、甲基对硫磷等<sup>[20]</sup>。其杀虫活性之高为当时的无机磷化合物及 DDT、六六六等所不及。

第二次世界大战期间, Schrader 的工作处于严格保密中, 战争结束后, 其研究结果为盟军获得, 后由英国情报资料调查小组委员会 (BIOS) 在 BIOS 714 和 BIOS 1095 号报告中公布。这一令人鼓舞的研究结果, 引起化学家、生物学家和企业界的重视, 纷纷从事有机磷杀虫剂的开发, 导致 50~60 年代有机磷杀虫剂品种的大量涌现, 使有机磷化合物处于杀虫剂的首位, 也开创了内吸杀虫剂的实用历史。

70 年代以来, 拟除虫菊酯崛起, 虽然有机磷化合物的杀虫活性强度难以与之匹敌, 新品种问世的速率亦十分缓慢, 同时, 内吸磷、八甲磷等品种因毒性等原因退出了市场, 但在有机磷、氨基甲酸酯和拟除虫菊三大类杀虫剂中, 无论在品种数或销售额方面, 有机磷杀虫剂仍居首位。

在中国, 1950 年开始研究对硫磷<sup>[21]</sup>, 1957 年天津农药厂投产, 其后敌百虫、敌敌畏、乐果、马拉硫磷等品种亦相继投产。目前, 甲胺磷、久效磷、敌百虫、敌敌畏、乐果、马拉硫磷等都是中国大批量生产的品种。有机磷化合物的产量约占杀虫剂的二分之一。

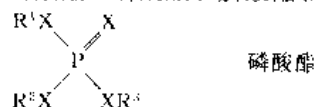
有机磷杀虫剂对植物较安全, 易分解, 与环境的相容性较好, 杀虫活性高, 活性谱广, 作用方式多样; 应用范围宽。同时品种众多, 性能各异, 因此在农业害虫的综合防治中可选择的余地较大。

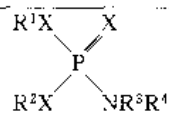
除个别化合物对少数作物有药害 (如敌百虫对高粱) 之外, 在一般用量下, 有机磷化合物对作物是安全的。它们大多为易于水解的酯类化合物, 在土壤、水体和动植物体中可以水解或分解, 残留期短、残留量低, 污染环境的问题较小。

有机磷杀虫剂的活性强度虽不及拟除虫菊酯, 但高于有机氯化合物, 相当于或略高于氨基甲酸酯类化合物, 同时它对鳞翅目、鞘翅目、双翅目等许多昆虫及螨类均有防治作用, 活性谱较宽。一般品种具有触杀及胃毒作用, 有些品种如乐果、久效磷等在植物体内有内吸传导作用, 倍硫磷等在动物体内有内吸传导作用。另一些品种, 如敌敌畏、速灭磷等具有熏蒸作用。因此, 有机磷杀虫剂既能防治危害农作物地上部位和地下部位的害虫, 亦能用于防治危害贮粮的仓库害虫。在卫生方面可用于家庭中防治蚊、蝇等害虫, 或用于防治家畜体内外的寄生虫, 实用范围较宽。

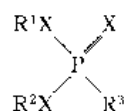
上述这些特点, 以及这类化合物的合成较为方便等是有有机磷化合物在杀虫剂中处于优势地位的原因。

有机磷杀虫剂的品种虽然众多, 但若按功能可分为内吸性、非内吸性两大类; 若按化学结构, 则可粗略地分为: 磷酸酯、磷酰胺、麟酸酯和磷酸酐 4 大类。

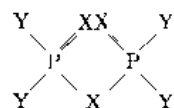




磷酰胺



磷酸酯

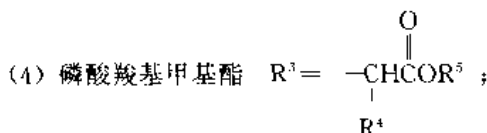


磷酸酐

式中 X=O 或 S; Y=OR 或 NR<sub>2</sub>; R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>=烃基。

其中磷酸酯类的品种占绝大多数,按 R<sup>3</sup> 的不同,可进一步分为以下 7 类。

- (1) 磷酸芳基酯 R<sup>3</sup>=芳烃基;
- (2) 磷酸杂环基酯 R<sup>3</sup>=杂环基;
- (3) 磷酸杂环烷基酯 R<sup>3</sup>=杂环取代烷基;



- (4) 磷酸羧基甲基酯 R<sup>3</sup>=—CHCOR<sup>5</sup>;

- (5) 磷酸取代烷基酯 R<sup>3</sup>=—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>XR<sup>4</sup>;

- (6) 磷酸烯基酯 R<sup>3</sup>=—CH=CH—;

- (7) 磷酸胍基酯 R<sup>3</sup>=—N—CR<sup>3</sup>R<sup>5</sup>。

## 5.2. 磷酸芳基酯类

属于此类化合物的品种甚多,其中最著名的为对硫

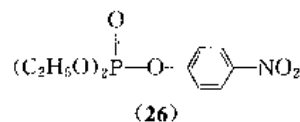
磷,代表性的重要化合物见表 2。

### 5.2.1. 对硫磷

对硫磷(24)和甲基对硫磷(25)都是 Schrader 于 1944 年合成的<sup>[20]</sup>。前者于 1947 年由美国氰胺公司(American Cyanamid Co.)以 Thiophos(一六〇五)商品名称市售,后由许多国家的工厂生产成为名闻遐尔的著名杀虫剂。它是一种作用快速,具有胃毒、触杀作用,兼有杀螨作用的杀虫剂。其杀虫谱宽,有效防治的害虫多达 400 余种,如各种蚜虫、螨、介壳虫、蝗虫、粉虱、象鼻虫、蜡象、多种鳞翅目害虫等,且杀虫活性高。例如,0.0001% 的浓度,便能 100% 地杀死蚜虫。因其对哺乳动物的毒性太高,现美国等一些国家已停止使用。

### 5.2.2. 对氧磷

对氧磷(paraoxon)[3735-01-1](26),是对硫磷的氧类似物。

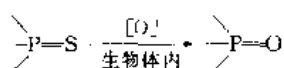


它对害虫的活性与对硫磷相似,对哺乳动物的毒性亦高,LD<sub>50</sub>为 2.5mg/kg,且易于水解,未获广泛应用。现已查明,对硫磷在生物体内先被氧化为对氧磷,然后再起杀虫作用。这种硫酯式(P=S)的磷酸酯,在生物体内被氧

表 2 磷酸芳基酯类杀虫剂重要品种

| 通用名称                     | CAS 登录号      | 结构式及编号                                                                                                                                                                                                                                             | 熔点, °C | 沸点, °C          | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
|--------------------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------|--------------------------|
| 对硫磷<br>parathion         | [36 38 2]    | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \end{array} \quad (24)$                                                                                              |        | 122<br>(13Pa)   | 2                        |
| 甲基对硫磷<br>parathionmethyl | [298 00-0]   | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2 \end{array} \quad (25)$                                                                                                       | 35~36  |                 | 6                        |
| 倍硫磷<br>fenthion          | [55-38-9]    | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3) \end{array} \quad (27)$                                                                                        |        | 87<br>(1.3Pa)   | 190~315                  |
| 杀螟硫磷<br>fenitrothion     | [122-14-5]   | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2) \end{array} \quad (28)$                                                                                         |        | 164<br>(133Pa)  | 250                      |
| 丙溴磷<br>profenofos        | [41198 08-7] | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P} \\ \diagup \quad \text{O} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{S} \end{array} \text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})(\text{Cl}) \quad (29)$ |        | 110<br>(0.13Pa) | 358<br>(工业品)             |
| 硫内磷<br>sulprofos         | [35400-43 2] | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{P} \\ \diagup \quad \text{O} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S} \end{array} \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SCH}_3 \quad (30)$   |        | 125<br>(1Pa)    | 约 150                    |

化成相应的杀虫活性较高的  $P=O$  类似物在杀虫剂中是相当普遍的。此种现象称之为代谢活化或激活。



### 5.2.3. 甲基对硫磷

甲基对硫磷 (25) 于 1949 年由拜耳 (Bayer) 公司市售<sup>[22]</sup>, 它的杀虫谱与对硫磷相似, 杀虫活性与毒性均略低于对硫磷, 且较对硫磷更易水解失效, 因此在使用上比对硫磷更为安全, 在作物收获前 14 天仍可施用。

### 5.2.4. 倍硫磷

50~60 年代, 围绕对硫磷的化学结构, 做了大量的结构修饰工作, 均未发现杀虫活性高于对硫磷的化合物, 但在低毒化方面取得了显著的成绩, 倍硫磷与杀螟硫磷是其中最成功的两个例子。

倍硫磷 (27) 是 1958 年 Schrader 合成的低毒内吸性杀虫剂<sup>[23]</sup>, 它的持效期长, 不仅可用于防治多种农业害虫, 亦可用于防治蚊、蝇、臭虫等卫生害虫和危害家畜的害虫, 同时它在家畜体内亦能传导, 是一种动物内吸杀虫剂, 泼施于牛背或注射于牛体, 可以杀死寄生于牛体内的

皮下蝇幼虫。

### 5.2.5. 杀螟硫磷

杀螟硫磷 (28) 是 1960 年拜耳公司和日本住友 (Sumitomo) 公司同时开发成功的<sup>[24,25]</sup>, 其特点是杀虫谱广、低毒、持效期比对硫磷长、对螟虫的药效亦优于对硫磷。杀螟硫磷在日本大量生产使用, 1985 年的销售额逾 100 亿日元。

### 5.2.6. 丙溴磷和硫丙磷

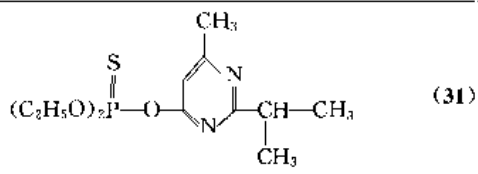
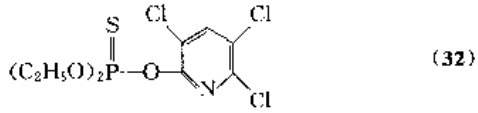
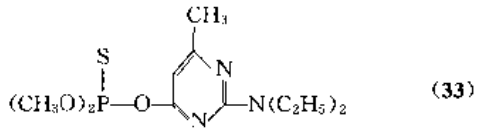
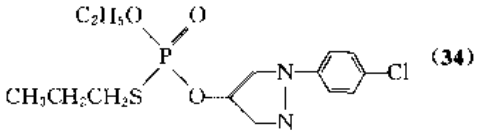
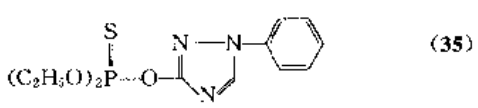
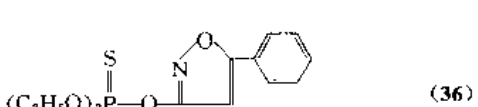
丙溴磷 (29) 和硫丙磷 (30) 是 70 年代出现的品种, 其共同的特点是它们分子中的磷原子是手征性的。

丙溴磷是拜耳公司开发的非内吸性广谱杀虫、杀螨剂<sup>[26]</sup>, 主要用于棉花上防治蚜虫、螨类等刺吸式口器的害虫及食叶的咀嚼式口器害虫。它对一些已产生抗药性的害虫如棉铃虫亦是有效的, 与拟除虫菊酯类杀虫剂合用有增效作用, 近年来因害虫抗药性的迅速发展而受到重视。

硫丙磷是 Ciba-Geigy 公司开发的品种<sup>[27]</sup>, 用于棉花、花生及大豆等经济作物上防治鳞翅目、缨翅目的害虫。

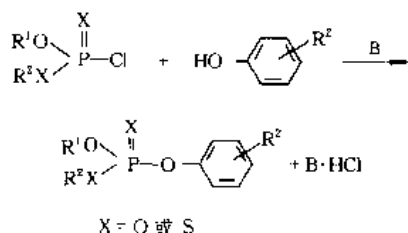
在含有手性磷原子的磷酸芳基酯中, 一般认为分子

表 3 磷酸杂环基酯类杀虫剂代表性品种

| 通用名称                       | CAS 登录号      | 结构式及编号                                                                                    | 熔点, °C  | 沸点, °C         | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
|----------------------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------|--------------------------|
| 二嗪磷<br>diazinon            | [333-41-5]   |  (31) |         | 89<br>(13Pa)   | 300~400                  |
| 毒死蜱<br>chlorpyrifos        | [2921-88-2]  |  (32) | 42~43.5 |                | 135~163                  |
| 甲基嘧啶磷<br>methyl pirimiphos | [29232-93-7] |  (33) | 15~18   |                | 2050                     |
| 吡唑硫磷<br>pyraclofos         | [77458-01-6] |  (34) |         | 164<br>(1.3Pa) | 237                      |
| 三唑磷<br>triazophos          | [24017-47-8] |  (35) | 2.5     |                | 57~68                    |
| 噁唑磷<br>isoxathion          | [18854-01-8] |  (36) |         | 160<br>(20Pa)  | 112                      |

中拥有内硫基的化合物杀虫活性较好,但它的合成较为复杂,药剂的价格亦较高。

磷酸芳基酯类化合物可以用相应的磷酰氯与所需的酚在缚酸剂存在下反应来制取,其反应通式如下:

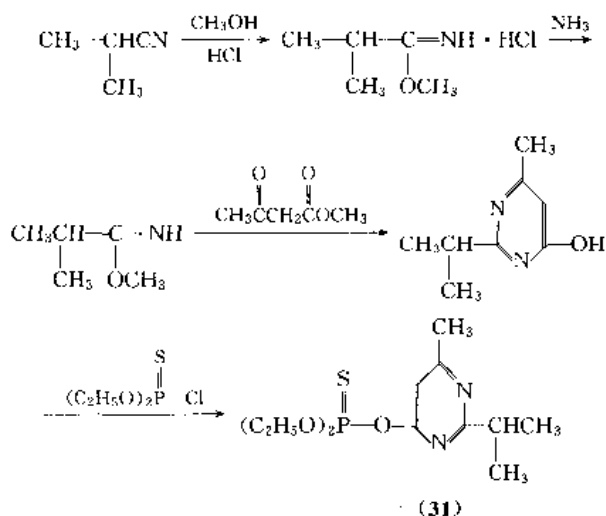


### 5.3. 磷酸杂环基酯类

属于这一类的品种很多,其中以含氮杂环化合物最重要亦最多。二噻磷、毒死蜱是此类化合物中的著名品种。该类杀虫剂的代表性品种见表 3。

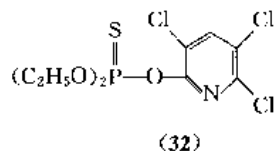
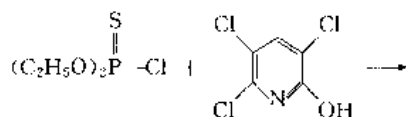
#### 5.3.1. 二噻磷

二噻磷(31)是 Geigy 公司的 H. Gysin 于 1952 年合成的<sup>[28]</sup>。它是触杀剂,兼有胃毒和熏蒸作用,杀螨性能亦甚好,以低毒著称。初用于防治蝇类,后用于防治农业害虫,亦可用于防治螨、蜱、体虱等家畜虫。现仍为一种重要的杀虫剂,其合成方法如下:

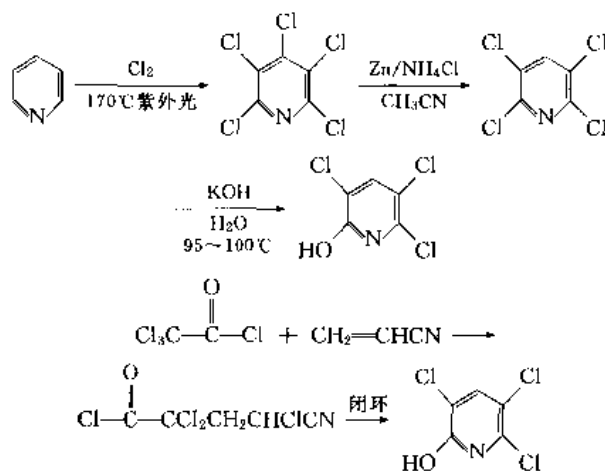


#### 5.3.2. 毒死蜱

毒死蜱(32)是道化学(Dow Chemical)公司 60 年代初面市的低毒杀虫、杀螨剂<sup>[29]</sup>,具有触杀、胃毒和熏蒸作用。它对蚊、蝇、蟑螂等卫生害虫,蜱、体虱等家畜寄生虫,及咀嚼式和刺吸式口器的多种农业害虫均有效。它在土壤中的残留期较长,防治地下害虫的效果亦甚好,目前仍在应用。其合成反应为:

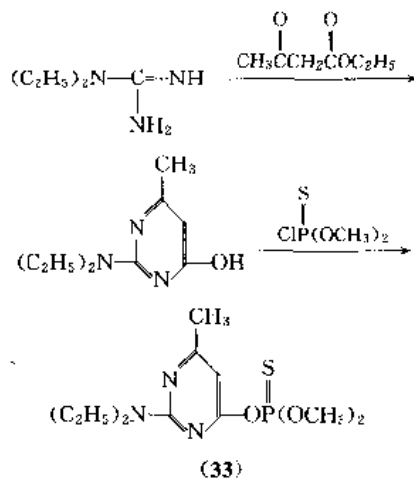


反应中的中间体三氯吡啶醇可以通过吡啶氯化或三氯乙酰氯与丙烯腈反应制取。



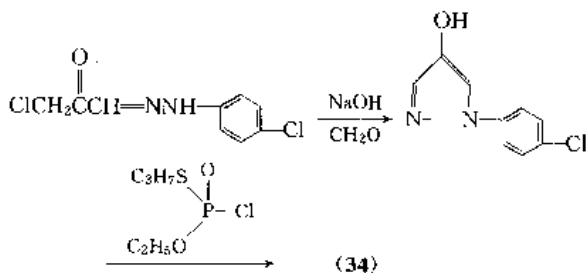
#### 5.3.3. 甲基嘧啶磷

甲基嘧啶磷(33)是英国 ICI 公司 1972 年开发的广谱杀虫、杀螨剂<sup>[30]</sup>,兼有触杀和熏蒸作用,主要用于防治仓库害虫,在粮食中施用 2% 的粉剂 200g,可保持粮食半年内不生虫,亦可用于防治家畜害虫、卫生害虫。它可用下列反应合成:



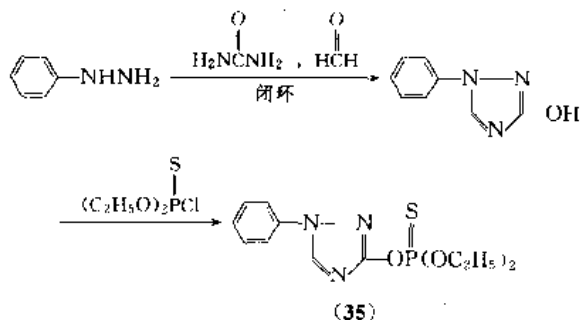
#### 5.3.4. 吡唑硫磷

吡唑硫磷(34)是 80 年代日本武田药品工业株式会社(Tekeda Chemical Industries, Ltd.)开发的较新品种<sup>[31]</sup>,主要用于蔬菜、棉花等作物上防治鳞翅目的害虫,如棉夜蛾、棉铃虫、红铃虫、对马铃薯甲虫、块茎蛾及对茶树上的茶叶细蛾亦有效,田间用药量为 0.5~1.5kg/hm<sup>2</sup> 有效成分。它的合成反应为:



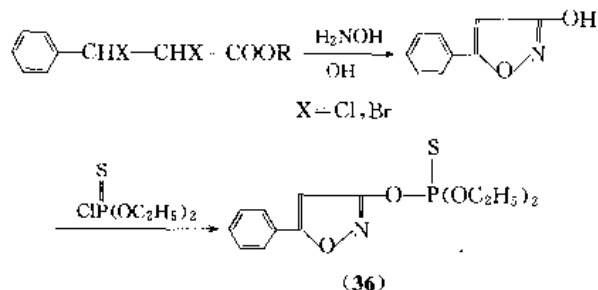
### 5.3.5. 三唑磷

三唑磷(35)是1970年前后Hoechst公司开发的广谱非内吸性杀虫剂<sup>[32]</sup>,兼有杀螨、杀线虫作用,用于防治各种蚜虫、果树蔬菜上的鳞翅目幼虫,亦可于作物种植前施于土壤中防治地下害虫。三唑磷可用下列反应合成:



### 5.3.6. 噁唑磷

噁唑磷(36)是日本Sankyo公司开发的品种<sup>[32]</sup>,用于防治果树、蔬菜、观赏植物及水稻等作物上的多种害虫,如蚜虫、飞虱、叶蝉、蚧壳虫及一些鳞翅目、鞘翅目的害虫。它可用下列反应制取:



## 5.4. 磷酸杂环烷基酯类

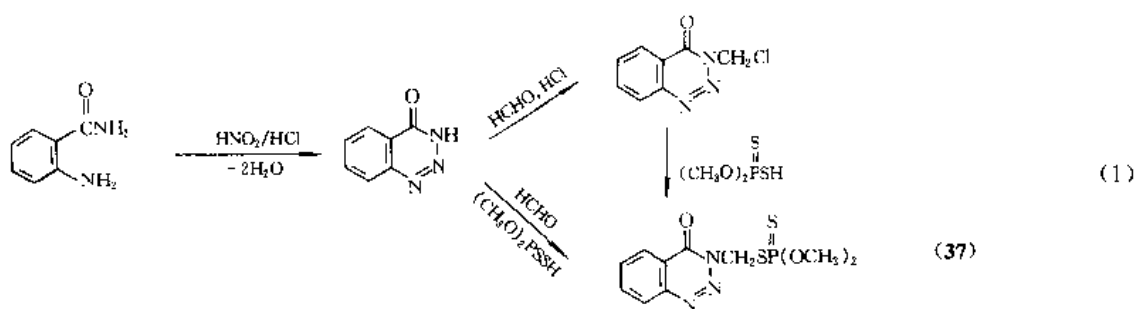
此类磷化物中的主要品种见表4。

### 5.4.1. 保棉磷

保棉磷(37)是该类化合物中最著名的品种,1953年Schrader首先获得该化合物的专利权<sup>[34]</sup>。当时棉花红铃虫很难防治,保棉磷对它的防治效果很好,1956年被美

表4 磷酸杂环烷基酯类杀虫剂主要品种

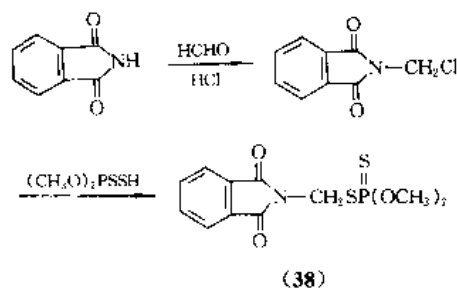
| 通用名称                  | CAS 登录号      | 结构式及编号 | 熔点, °C      | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
|-----------------------|--------------|--------|-------------|--------------------------|
| 保棉磷<br>azinphosmethyl | [86-50-0]    | (37)   | 72.4        | 约 10                     |
| 亚胺硫磷<br>phosmet       | [732-11-6]   | (38)   | 72.5        | 113                      |
| 灭蚜松<br>menazon        | [78-57-9]    | (39)   | 160<br>(分解) | 1950                     |
| 杀扑磷<br>methidathion   | [950-37-8]   | (40)   | 39~40       | 25~54                    |
| 伏杀磷<br>phosalone      | [2310-17-0]  | (41)   | 48          | 120~170                  |
| 甲基吡啶磷<br>azamethiphos | [35575-96-3] | (42)   | 89          | 1180                     |



国指定为棉花杀虫剂。它是一种广谱触杀、胃毒剂,兼具杀螨作用,对多种刺吸式和咀嚼式口器害虫有效。除用于棉花之外,亦可用于果树和蔬菜上。它的持效期较长,宜在收获期二周之前使用。保棉磷是以邻氨基苯甲酰胺为起始原料合成的反应见式(1)。

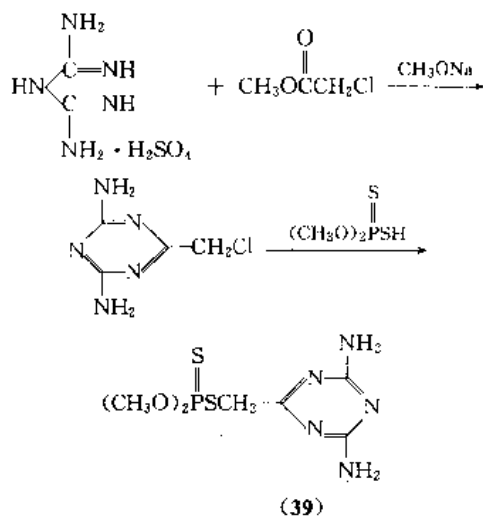
#### 5.4.2. 亚胺硫磷

亚胺硫磷(38)是1966年Stauffer公司开发的杀虫、杀螨剂<sup>[36]</sup>,可用于防治多种农业害虫、家畜害虫,对牛体内的皮下蝇幼虫亦甚有效。目前,在东亚及前苏联地区仍有使用,它是以邻苯二甲酰亚胺为起始原料合成的。



#### 5.4.3. 灭蚜松

灭蚜松(39)是1957年ICI公司<sup>[35]</sup>开发的,其特点是低毒、对各种蚜虫的防效均较好,对其他昆虫种属几乎没有影响,是典型的选择性内吸杀虫剂。

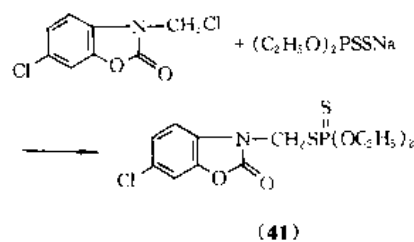


#### 5.4.4. 杀扑磷

杀扑磷(40)是Geigy公司60年代开发的广谱非内吸性的杀虫、杀螨剂<sup>[37]</sup>,用于棉花和果树上防治鳞翅目幼虫和介壳虫。

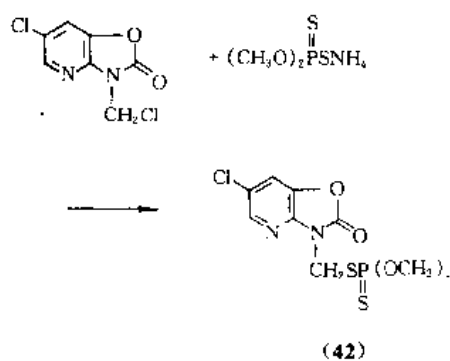
#### 5.4.5. 伏杀磷

伏杀磷(41)是法国Rhône-Poulenc公司1964年商业化的品种,广谱杀虫、杀螨剂,用于防治果树和大田作物上的鳞翅目幼虫、蚜虫和活动期的螨<sup>[38]</sup>。可用下列反应合成:



#### 5.4.6. 甲基吡啶磷

甲基吡啶磷(42)是Ciba-Geigy公司70年代初开发的胃毒、触杀杀虫、杀螨剂<sup>[39]</sup>,它的击倒作用较快,持效期较长,用于防治农业害虫和卫生害虫。甲基吡啶磷可用下列反应制取:



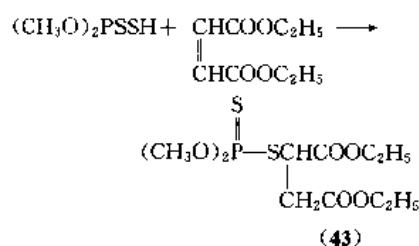
### 5.5. 磷酸羧基甲基酯类

属于此类化合物的杀虫剂品种亦甚多,其中最著名

的为马拉硫磷和乐果,一些代表性的品种见表 5。

### 5.5.1. 马拉硫磷

早在 30~40 年代,美国氰胺公司便从事 *O,O'*-二烷基二硫代磷酸[(RO)<sub>2</sub>PSSH]衍生物的实际应用研究,该公司 J. T. Casaday 于 1950 年获得马拉硫磷(43)的专利权<sup>[40]</sup>,其合成方法为:



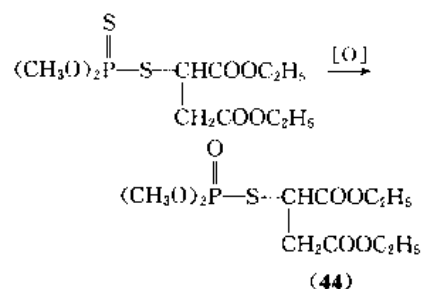
当时的有机磷杀虫剂都是剧毒的,马拉硫磷是第一个问世的低毒有机磷品种,对有机磷杀虫剂向低毒化的方向发展起了推动作用。它是一种广谱非内吸性的杀虫剂,有良好的触杀作用和一定的熏蒸作用,对多种刺吸式和咀嚼式口器农业害虫和螨类均有效,亦可用于防治蚊、蝇等卫生害虫、仓库害虫和家畜害虫。40 余年来,它一直被广泛地使用。

### 5.5.2. 马拉氧磷

在众多研究过的马拉硫磷类似物中,马拉氧磷(44)是唯一实用化的品种,1954 年由美国氰胺公司售市,其杀虫活性谱与马拉硫磷相似,活性略高于马拉硫磷,毒性

则比马拉硫磷高得多。

马拉氧磷可通过马拉硫磷的氧化反应来得到<sup>[41]</sup>。



这种氧化反应在昆虫体内亦可进行,已经证实马拉硫磷在昆虫体内是先氧化为马拉氧磷,再起杀虫作用的。

### 5.5.3. 乐果

乐果(45)的杀虫作用是 50 年代末意大利 Montecatini 公司发现的<sup>[42]</sup>,并以商品名 Roger 市售。它是一种低毒内吸杀虫剂,兼具杀螨作用,适用于果树、蔬菜、棉花、烟草等作物上,防治蚜虫、蓟马、叶蝉、潜叶蝇、红蜘蛛等多种害虫。乐果的合成方法甚多<sup>[43]</sup>,工业上多采用下述反应生产。

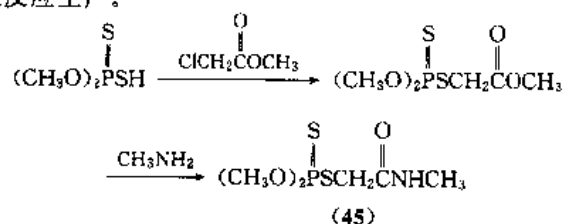


表 5 磷酸酯基甲基胍类杀虫剂主要品种

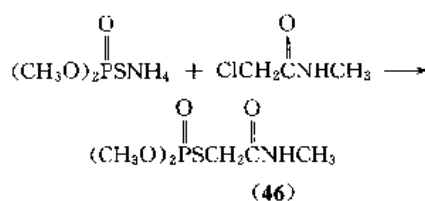
| 通用名称              | CAS 登录号     | 结构式及编号                                                                                                                                                                                                                | 熔点, °C | 沸点, °C              | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
|-------------------|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------------------|--------------------------|
| 马拉硫磷<br>malathion | [121-75-5]  | $  \begin{array}{c}  \text{S} \quad \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\  \parallel \quad   \\  (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{SCHCOOC}_2\text{H}_5 \\  (43)  \end{array}  $                                  |        | 156~157<br>(1.4kPa) | 2800                     |
| 马拉氧磷<br>malaoxon  |             | $  \begin{array}{c}  \text{O} \quad \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\  \parallel \quad   \\  (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{SCHCOOC}_2\text{H}_5 \\  (44)  \end{array}  $                                  |        | 114<br>(13.3Pa)     | 87~90                    |
| 乐果<br>dimethoate  | [60-51-5]   | $  \begin{array}{c}  \text{S} \quad \text{O} \\  \parallel \quad \parallel \\  (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{SCH}_2\text{CNHCH}_3 \\  (45)  \end{array}  $                                                    | 49     |                     | 291~325<br>(工业品)         |
| 氧乐果<br>omethoate  | [1113-02-6] | $  \begin{array}{c}  \text{O} \quad \text{O} \\  \parallel \quad \parallel \\  (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{SCH}_2\text{CNHCH}_3 \\  (46)  \end{array}  $                                                    |        | 约 135 °C<br>(有分解现象) | 约 50                     |
| 稻丰散<br>phenthoate | [2597-03-7] | $  \begin{array}{c}  \text{S} \\  \parallel \\  (\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{SCHCOOC}_2\text{H}_5 \\    \\  \text{C}_6\text{H}_5 \\  (47)  \end{array}  $                                                    | 17~18  |                     | 300~400                  |
| 灭蚜磷<br>mecarbam   | [2595-54-2] | $  \begin{array}{c}  \text{S} \quad \text{O} \\  \parallel \quad \parallel \\  (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}-\text{SCH}_2\text{CNHCH}_3 \\    \\  \text{O}=\text{COC}_2\text{H}_5 \\  (48)  \end{array}  $ |        | 144<br>(2.7Pa)      | 36~53                    |



在乐果的类似物中有多种商品化品种,包括氧乐果、稻丰散等。

#### 5.5.4. 氧乐果

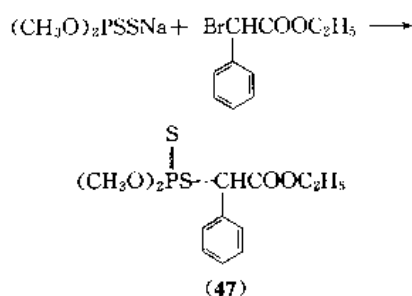
氧乐果(46)是乐果的氧类似物,通过下列反应制取:



氧乐果的杀虫谱与乐果相似,活性略高于乐果,毒性亦较乐果高。

#### 5.5.5. 稻丰散

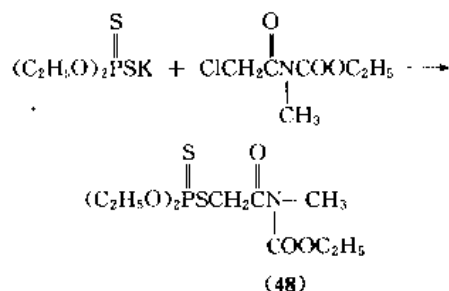
稻丰散(47)是 Montecatini 公司开发的品种<sup>[44]</sup>。它亦为广谱低毒杀虫杀螨剂,对苹果蠹蛾和介壳虫特别有效。现主要用于日本,防治水稻、蔬菜、茶叶、柑桔上的害虫。其合成方法为:



#### 5.5.6. 灭蚜磷

灭蚜磷(48)也是乐果的一种衍生物,出现于60年代<sup>[45]</sup>。从化学结构上说,它兼具乐果与N-甲基氨基甲酸酯的结构。

灭蚜磷为具有杀卵活性的杀虫杀螨剂,用于防治刺吸式和咀嚼式口器的农业害虫。它在土壤中的持久性较长,亦用于土壤中防治蔬菜的根蛆。其合成方法为:

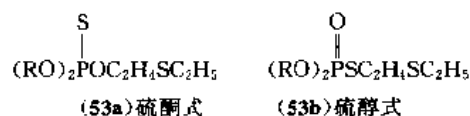


### 5.6. 磷酸取代烷基酯类

属于这类化合物的杀虫剂,可分为取代乙基酯和取代甲基酯两类,其代表性化合物见表6。

#### 5.6.1. 内吸磷和甲基内吸磷

内吸磷(49)和甲基内吸磷(50)都是 Bayer 公司开发的内吸杀虫剂<sup>[20]</sup>,50~60年代曾经广泛地使用,因毒性关系现已被其他内吸剂取代。这两种药剂均为两种异构体(53a), (53b)的混合物。



它们均是用下述反应合成的,因生成的硫酮式异构体发生异构化作用,故工业产品均为含硫酮式异构体70%、硫醇式异构体30%的混合物。

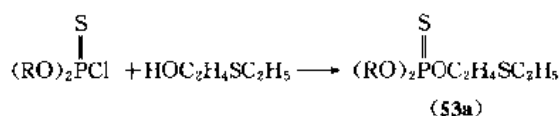
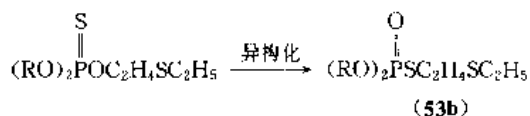


表6 磷酸取代烷基酯类杀虫剂品种

| 通用名称                    | CAS 登录号      | 结构式及编号                                                                                                                                         | 沸点, °C             | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
|-------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|
| 内吸磷<br>demeton          | [8065-48-3]  | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5 \end{array} \quad (49)$ | 123<br>(133Pa)     | 7.7                      |
| 甲基内吸磷<br>methyl-demeton | [8022-00-2]  | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5 \end{array} \quad (50)$          | 106<br>(133Pa)     | 65                       |
| 甲拌磷<br>phorate          | [298-02-2]   | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSCH}_2\text{SC}_2\text{H}_5 \end{array} \quad (51)$          | 118~120<br>(106Pa) | 1.6~3.2                  |
| 叔丁磷<br>terbufos         | [13071-79-9] | $\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSCH}_2\text{SC}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \quad (52)$               | 69<br>(1.3Pa)      | 7.4<br>(工业品)             |

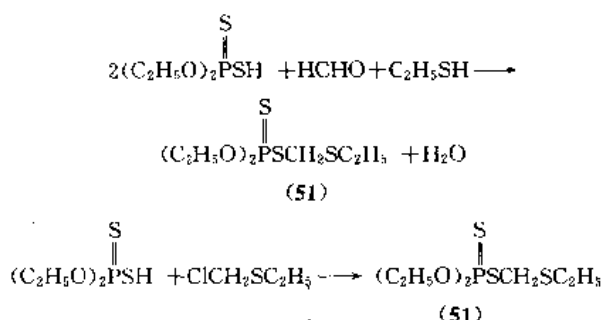


硫醇式异构体 (53b) 亦为杀虫剂, 其杀虫活性与毒性均大于硫酮式异构体 (53a), 但 (53b) 更易于水解。

### 5.6.2. 甲拌磷

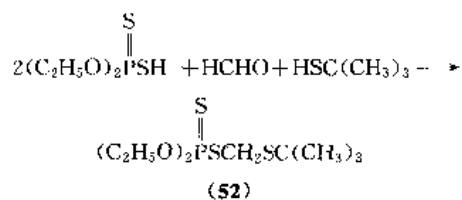
甲拌磷 (51) 是 1948 年美国氰胺公司首先合成的<sup>[46]</sup>, 1954 年公布了它的杀虫作用。它是一种内吸性的杀虫、杀螨剂, 兼具杀线虫作用。用它处理种子, 可以有效地防治作物苗期的害虫, 如蚜虫、蓟马、叶螨等, 药效可维持 4~6 周之久。亦可用于防治地下害虫。因为它是剧毒的, 只宜加工成颗粒剂拌种或施于土壤中。

甲拌磷可以采用下述反应合成。



### 5.6.3. 叔丁磷

叔丁磷 (52) 是甲拌磷的同系物, 70 年代初由氰胺公司开发市售<sup>[47]</sup>。它亦为剧毒药剂, 现以颗粒剂用于防治地下害虫。它可用类似甲拌磷的合成方法制取。



## 5.7. 磷酸烯基酯类

许多磷酸烯基酯类化合物均具有杀虫活性, 其中敌敌畏、久效磷是最著名的商品化合物, 表 7 中所列的是一些代表性的品种。

### 5.7.1. 敌敌畏

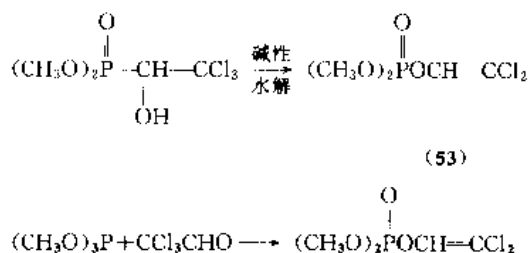
敌敌畏 (53) 的杀虫作用是 1955 年 A. M. Mattson 等<sup>[48]</sup>首先发现的。Ciba-Geigy、Shell 和 Bayer 公司相继以商品市售, 敌敌畏遂成为著名的杀虫剂品种。

敌敌畏为触杀、胃毒药剂, 兼有熏蒸作用。它的挥发性强, 持效期短, 对蚊、蝇的作用甚快, 故用作卫生杀虫

表 7 磷酸烯基酯类杀虫剂品种

| 通用名称                     | CAS 登录号      | 结构式及编号                                                                                                                                                                                                        | 熔点, °C | 沸点, °C            | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
|--------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------|--------------------------|
| 敌敌畏<br>dichlorvos        | [62 73-7]    | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POCH}=\text{CCl}_2 \end{array} \quad (53)$                                                                                            |        | 74<br>(133Pa)     | 约 50                     |
| 速灭磷<br>mevinphos         | [7786-34-7]  | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POC}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3 \end{array} \quad (54)$                                                                     |        | 99~103<br>(40Pa)  | 3~12                     |
| 久效磷<br>monocrotophos     | [2157-98-4]  | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POC}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CNHCH}_3 \end{array} \quad (55)$                                      | 54~55  |                   | 8.4                      |
| 磷胺<br>phosphamidon       | [13171 21-6] | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POC}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \quad (56)$                   |        | 94<br>(5Pa)       | 17.4                     |
| 毒虫畏<br>chlorfenvinphos   | [470-90-6]   | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}-\text{CHCl} \\   \\ \text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\   \\ \text{O} \end{array} \quad (57)$                                   |        | 168~170<br>(65Pa) | 146                      |
| 杀虫畏<br>tetrachlorvinphos | [22248-79-9] | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad   \\ (\text{CH}_3\text{O})_2\text{POC}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \quad (58)$ | 94~97  |                   | 4000~5000                |

剂,亦可用于仓库中,熏蒸粮食防治贮粮害虫。在农业上则用于果树、蔬菜、棉等作物,防治多种刺吸式和咀嚼式口器害虫。敌敌畏可以用敌百虫水解,或以亚磷酸三甲酯与三氯乙醛作用来得到。



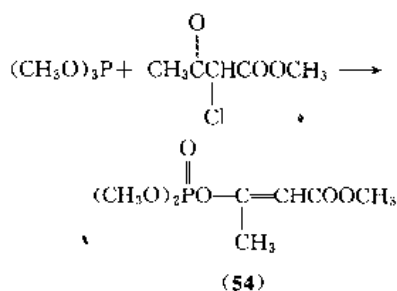
### 5.7.2. 速灭磷、久效磷与磷胺

速灭磷(54)是1957年Shell公司开发的内吸性杀虫、杀螨剂<sup>[49]</sup>,其特点是施药后24h便可在植株内消失,它的药效期短,残留量亦低,用于棉花、烟草、蔬菜等农作物上防治螨类、鞘翅目、鳞翅目的害虫及蚜虫。

久效磷(55)是1965年Ciba公司开发的内吸杀虫、杀螨剂。它对半翅目、鳞翅目的害虫及螨类有效,用于棉花、水稻、大豆及林木上,防治棉红铃虫、红蜘蛛、螟虫、飞虱、蓟马、大豆食心虫、松毛虫等害虫。

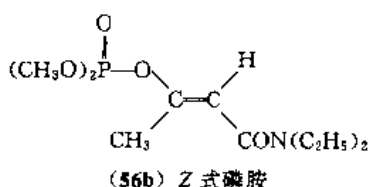
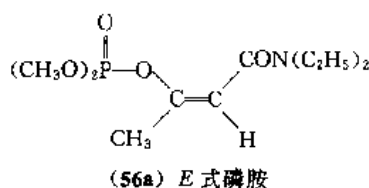
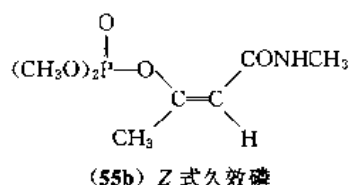
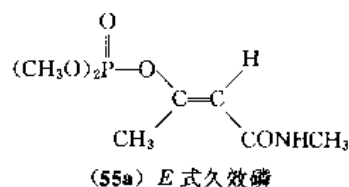
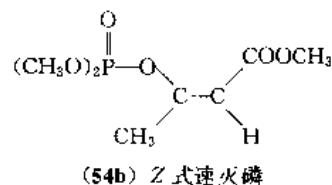
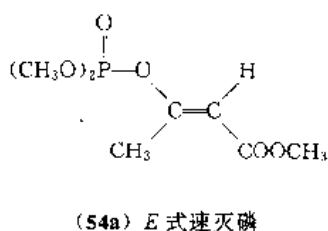
磷胺(56)也是Ciba公司开发的内吸杀虫剂<sup>[50]</sup>,可用于防治蚜虫、蓟马、尺蠖、天幕毛虫、蔗螟马铃薯甲虫等害虫。

上述3种杀虫剂均可用Perkow重排反应来制取,如:



用 $\text{CH}_3\text{COCHClCONHCH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{COCCL}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 代替 $\text{CH}_3\text{COCHClCOOCH}_3$ 则可得久效磷或磷胺。

磷酸烯基酯分子中拥有双键,因此速灭磷、久效磷和磷胺均有顺(Z)和反(E)式两种异构体。



敌敌畏分子中的两个氯原子在同一个碳原子上,所以没有顺反异构体。

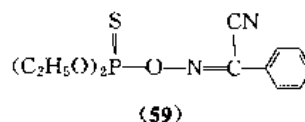
Z、E两种异构体的生物活性是不同的,例如磷胺,Z式的杀虫活性大于E式,工业品磷胺是Z、E两种异构体的混合物,两者的比例为75:27(Z:E)。

### 5.7.3. 毒虫畏与杀虫畏

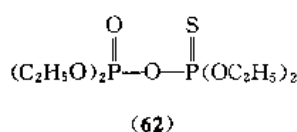
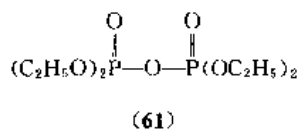
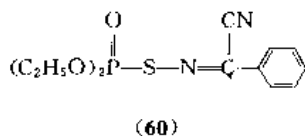
毒虫畏(57)与杀虫畏(58)均为Shell公司60年代初开发的品种。毒虫畏是顺反两种异构体的混合物,主要用于防治土壤害虫。杀虫畏则顺式体占98%,为单一化合物,它是一种选择性杀虫剂,对鳞翅目、鞘翅目和双翅目害虫有效,一般对半翅目害虫、土壤害虫药效不佳,因其几乎无毒,主要用于果树、蔬菜上防治农业害虫,亦可用于防治贮粮害虫和家畜害虫。

### 5.8. 磷酸胍基酯类

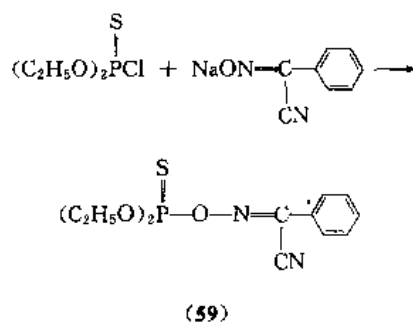
此类杀虫剂中最重要的品种为Bayer公司1965年开发的辛硫磷(phoxim)[14816-18-3](59),熔点6℃,LD<sub>50</sub>约2000mg/kg。



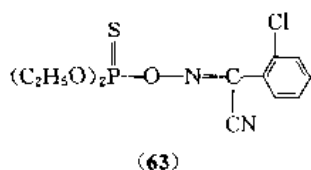
辛硫磷为一种低毒、非内吸性的广谱胃毒、触杀剂<sup>[51]</sup>，对半翅目、鳞翅目害虫特别有效，可用于多种作物上防治农业害虫、土壤害虫，亦可用于防治家畜害虫、仓库害虫。它对光是不稳定的，施于叶面之后，发生光分解作用，主要产物为异辛硫磷（60）、TEPP（特普）（61）、一硫代 TEPP（62）。



辛硫磷的制备方法如下：



辛硫磷的一些衍生物亦为杀虫剂，如氯辛硫磷（63）对于对辛硫磷已产生抗药性的家蝇亦有效。



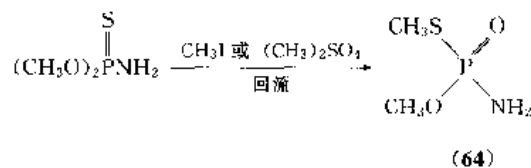
## 5.9. 磷酰胺类

此类化合物中代表性品种列于表 8。

### 5.9.1. 甲胺磷

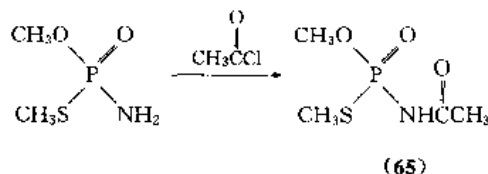
甲胺磷（64）是磷酰胺类中主要的杀虫剂，中国大批量生产的磷杀虫剂之一。它是 1964 年 Bayer 公司开发的品种<sup>[52]</sup>，杀虫谱宽，用于防治棉花、蔬菜、果树等作物上的双翅目、同翅目、鳞翅目和蜚蠊目的多害虫、害螨，但它的毒性亦较大，使用中要注意安全。可以用下述反应

制取：



### 5.9.2. 乙酰甲胺磷

乙酰甲胺磷（65）是 Chevron 化学公司在甲胺磷的分子中引入一个乙酰基得到的<sup>[53]</sup>。



乙酰甲胺磷亦为内吸剂，杀虫谱与甲胺磷近似，活性略低于甲胺磷，但毒性比甲胺磷低得多，在使用上比甲胺磷安全。在国外，它的用量比甲胺磷大得多。

### 5.9.3. 甘氨酸硫磷

甘氨酸硫磷（66）为甲胺磷的一个类似物，匈牙利 80 年代开发成功<sup>[54]</sup>，主要用作杀螨剂，防治葡萄、柑桔、苹果上的食叶螨，对成螨及若螨均有效。

### 5.9.4. 异柳磷

异柳磷（67）是 Bayer 公司 70 年代中期开发的胃毒和触杀剂，主要用于防治地下害虫<sup>[55]</sup>。中国生产市售的甲基异柳磷（68）和水胺硫磷（69）均为异柳磷的类似物，前者用于防治地下害虫<sup>[56]</sup>，后者用于防治红蜘蛛、介壳虫和水稻、棉花上的害虫<sup>[57]</sup>。按中国农药毒性分级标准，它们均属高毒品种，其合成方法为：

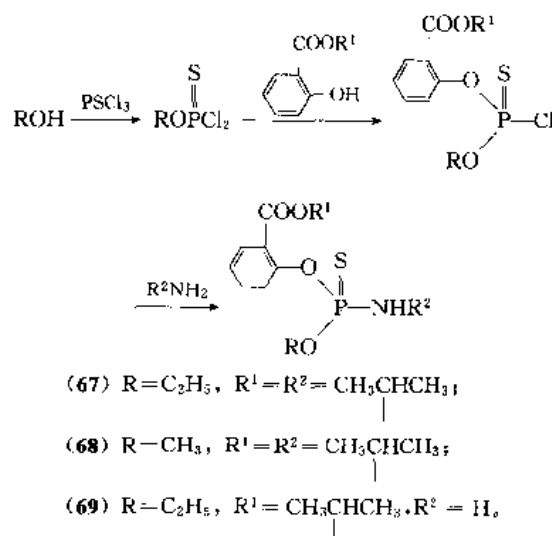
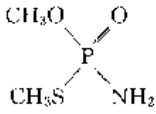
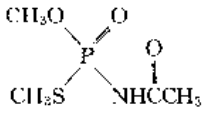
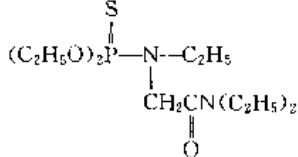
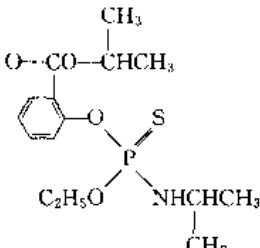
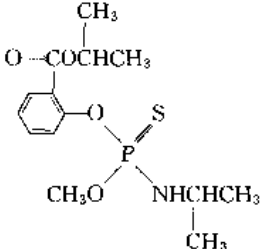
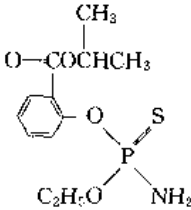
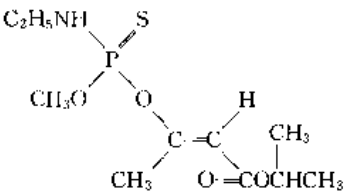


表 8 磷酰胺类杀虫剂品种

| 通用名称                      | CAS 登录号       | 结构式及编号                                                                                      | 熔点<br>℃ | 沸点<br>℃ | LD <sub>50</sub><br>mg/kg |
|---------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------------------------|
| 甲胺磷<br>methamidophos      | [10265-92-6]  | <br>(64)   | 46.1    |         | 约 20                      |
| 乙酰甲胺磷<br>acephate         | [30560-19-1]  | <br>(65)   | 91~92   |         | 866                       |
| 甘氨硫磷                      | [105084-66-0] | <br>(66)   | 34      |         | 2081                      |
| 异柳磷<br>isofenphos         | [25311-71-1]  | <br>(67)  |         |         | 20                        |
| 甲基异柳磷<br>isofenphosmethyl |               | <br>(68) |         |         | 21.5                      |
| 水胺硫磷<br>isocarbophos      | [24353-61-5]  | <br>(69) | 45~46   |         | 25                        |
| 烯虫磷<br>propetamphos       | [31218-83-4]  | <br>(70) |         | 87~89   | 119                       |

## 5.9.5. 烯虫磷

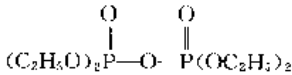
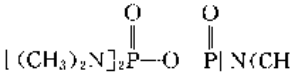
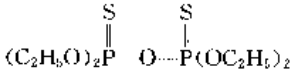
烯虫磷(70)是分子中拥有烯基的磷酰胺酯,其活性分子为E式异构体,为胃毒及触杀剂,主要用于卫生方面,防治家畜害虫及家庭害虫<sup>[68]</sup>。

## 5.10. 磷酸酯类

属于此类化合物的著名品种见表9。

磷酸酯类化合物在有机磷杀虫剂发展的历史上起过重要的作用。1938年 Schrader 等首先发现 TEPP(61)的

表 9 磷酸酯类杀虫剂重要品种

| 通用名称            | CAS 登录号     | 结构式及编号                                                                                            | 沸点,℃        | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
|-----------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------------------------|
| 焦磷酸四乙酯<br>TEPP  | [107-49-3]  | <div></div> (61) | 124 (133Pa) | 1.1                      |
| 八甲磷<br>schradan | [152-16-9]  | <div></div> (71) | 126 (13Pa)  | 9~42                     |
| 治螟磷<br>sulfotep | [3689-24-5] | <div></div> (72) | 92 (13Pa)   | 10                       |

杀虫作用,1943 年 Bayer 公司以“Bladan”的商品名称将它市售,成为第一种商品有机磷杀虫剂。

八甲磷(71)于 1941 年由 Schrader 合成,并发现它能被植物吸收并在植物体内传导,成为第一种实用的植物内吸杀虫剂。由于毒性等原因,这两个化合物均已不再使用。

治螟磷(72)为 TEPP 的二硫类似物,属高毒品种,杀虫、杀螨剂,在中国曾用于防治水稻螟虫。

工业上则采用三氯乙醛、甲醇、三氯化磷一锅法制取。

$$3\text{CH}_3\text{OH}+\text{PCl}_3+\text{CCl}_3\text{CHO}\longrightarrow\text{CH}_3\text{Cl}+3\text{HCl}+(\text{73})$$

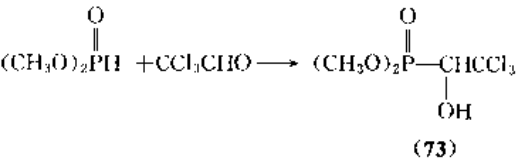
敌百虫具有胃毒、触杀作用,低毒,对双翅目害虫特别有效,亦可用于防治鳞翅目害虫。敌百虫在卫生害虫及家畜害虫的防治方面亦广为应用,是中国大批量生产的杀虫剂品种之一。

5.11. 磷酸酯类

磷酸酯是分子中含有一个 C—P 键的化合物。属于磷酸酯类的杀虫剂,其品种比磷酰胺要少得多,代表性的品种见表 10。

5.11.1. 敌百虫

敌百虫(73)是磷酸酯类最著名的杀虫剂,50 年代初 W. Lorenz<sup>[59]</sup>和 W. F. Barthel<sup>[60]</sup>几乎同时合成了它,反应式如下:



5.11.2. 苯硫磷

苯硫磷(74)是第一种商品化的磷酸酯杀虫剂,1949 年由杜邦公司合成,为具有触杀和胃毒作用的非内吸性杀虫、杀螨剂,用于防治水稻、棉花、果树、蔬菜上的多种害虫。

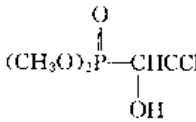
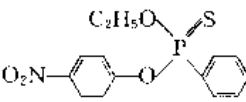
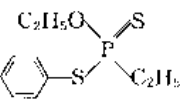
5.11.3. 地虫硫磷

地虫硫磷(75)是 60 年代中期 Stauffer 公司开发的杀地下害虫剂,它在土壤中的持效期较长,可防治叶甲、金针虫、象甲等属的害虫。

5.12. 合成

有机磷杀虫剂品种众多,每个品种都有其适宜的合

表 10 磷酸酯类杀虫剂代表性品种

| 通用名称                | CAS 登录号      | 结构式及编号                                                                                              | 熔点<br>℃ | 沸点<br>℃    | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
|---------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|--------------------------|
| 敌百虫<br>trichlorphon | [52-68-6]    | <div></div> (73) | 78~79   |            | 250                      |
| 苯硫磷<br>EPN          | [2104-64-5]  | <div></div> (74) | 36      |            | 33~42                    |
| 地虫硫磷<br>fonofos     | [66767-39-3] | <div></div> (75) |         | 130 (13Pa) | 24.5                     |



## 5.13. 作用机制

有机磷杀虫剂可以与生物体内的多种酶发生作用,其杀虫作用是通过抑制胆碱酯酶的活性实现的,亦称为胆碱酯酶抑制剂。

乙酰胆碱 (acetylcholine, ACh) (76) 是昆虫体内神经传导的介质,它存在于前突触的小泡中,是由胆碱 (77) 与乙酰基辅酶 A 在胆碱乙酰化酶 (cholinacetylase) 的作用下生成的。当受到动作电流刺激时,小泡破裂迅速释放出 ACh。它穿过突触间隙,使后突触膜兴奋,完成神经传导作用。ACh 完成传导作用,立即被胆碱酯酶 (cholinesterase, ChE) 水解成乙酸和胆碱。ACh 传导神经作用的过程如图 2 所示。

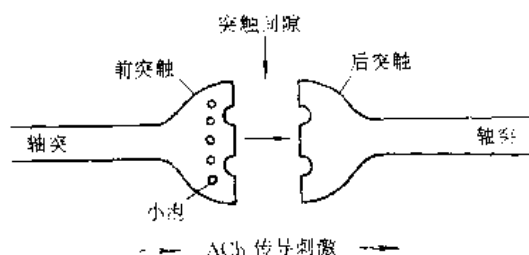
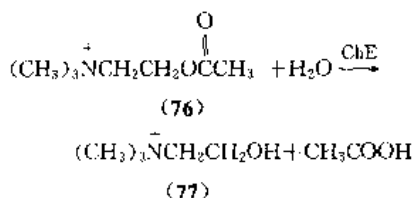
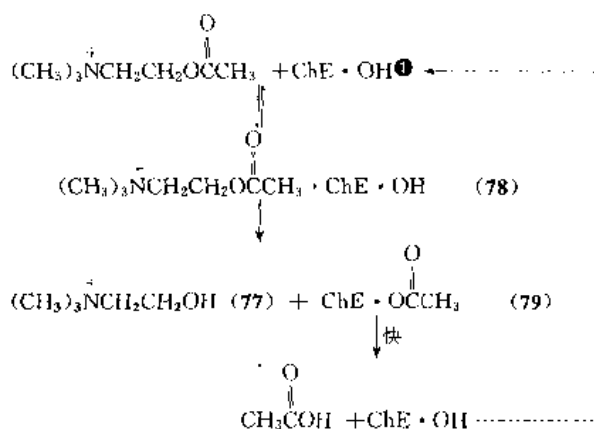


图 2 乙酰胆碱 (ACh) 传导神经作用示意图

ChE 在这一正常的神经传导作用中的作用是将 ACh 水解为胆碱和乙酸。



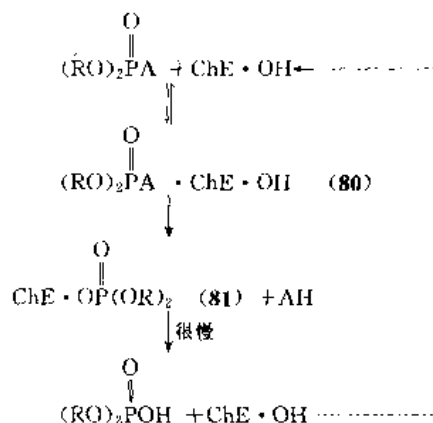
其过程包括以下几步:



第一步, ACh 与 ChE · OH 形成复合物 (78), 此反应是可逆反应; 第二步, 复合物 (78) 形成乙酰化胆碱酯

酶 (79) 和胆碱; 第三步是 (79) 立即水解为乙酸和 ChE · OH, 恢复酶功能再参与第一步反应。

有机磷杀虫剂是一类神经毒物, 其作用是抑制 ChE 的活性, 其抑制 ChE 的过程可用下式表示:



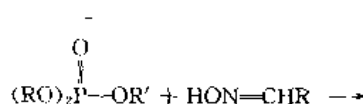
有机磷杀虫剂与 ChE · OH 作用的过程与 ACh 与 ChE · OH 的作用过程极为相似, 第一步形成复合物 (80), 继而形成磷酸基化 ChE (81), 但第三步磷酸化 ChE 水解的反应很慢。因此, 在有机磷化合物存在下, 它将 ChE 磷酸基化成水解很慢的 (81), 因而造成 ACh 在昆虫体内蓄积, 使昆虫长时间处于兴奋的动作状态, 不能恢复正常, 兴奋、肌肉抽搐、痉挛, 终至死亡。

从上述有机磷杀虫作用的机制中, 可以看到, 该类杀虫剂抑制 ChE 作用关键性的步骤是磷化物与 ChE 的磷酸化反应和磷酸化 ChE 的水解反应。另外磷化物能否与 ChE 顺利反应, 亦与 ChE 的表面活性部位有关。

ChE 的磷酸化反应属亲核取代反应, 即酶表面的酯动部位的负性基团 (如酶分子中丝氨酸的羟基) 与磷原子作用, 因此磷原子周围的取代基使磷原子有较好的亲电性, 有利于磷酸化反应, 若磷化物的立体构型与 ChE 表面的活性部位相吻合, 亦有利于磷酸化反应。ChE 表面的活性部位至少有三类, 即酯动部位、结合部位和空间异构部位。

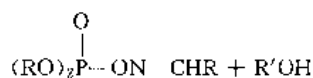
磷酸化 ChE 的水解速率与磷原子上的取代基团亦是有关的, 例如二甲基磷酸化血红细胞 ChE 的水解半恢复期为 80min, 二乙基磷酸化的类似物为 500min, 而二丙基磷酸化类似物则几乎不能恢复。

胺、肟等化合物与磷酸酯反应, 可以生成磷酸酯肟。

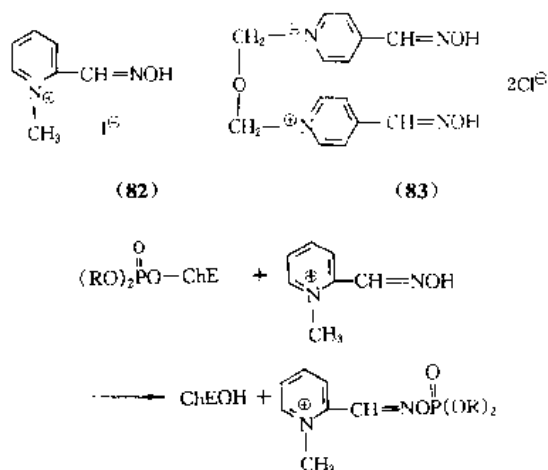


① ChE 是通过表面的 OH 等含活泼氢的基团与乙酰基形成乙酰化 ChE 的, 故此处以 ChE · OH 表示 ChE。





基于这种性能,一些脒,尤其是吡啶季铵盐的脒,如甲碘化-2-吡啶脒(2-PAM)(82)、toxogonin(83)等可用作使磷酸化 ChE 恢复酶功能的物质。



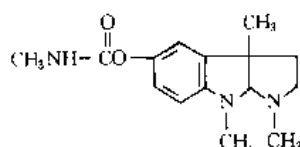
这是 2-PAM 等脒类化合物用作有机磷中毒解毒剂的原理。

## 6. 氨基甲酸酯类杀虫剂

### 6.1. 概述

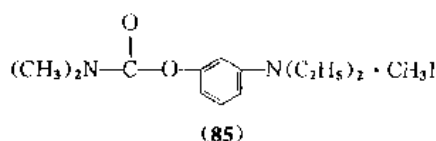
氨基甲酸酯类杀虫剂是以各种氨基甲酸酯类化合物作为杀虫活性成分的药剂的总称。

毒扁豆(*Physostigma venenosum*)是一种蔓生的有毒植物。19 世纪 60 年代确定其毒性成分是一种生物碱,称之为毒扁豆碱(physostigmine)(84),1925 年 E. Stedman 等确定了它的化学结构,为一种氨基甲酸酯类化合物。



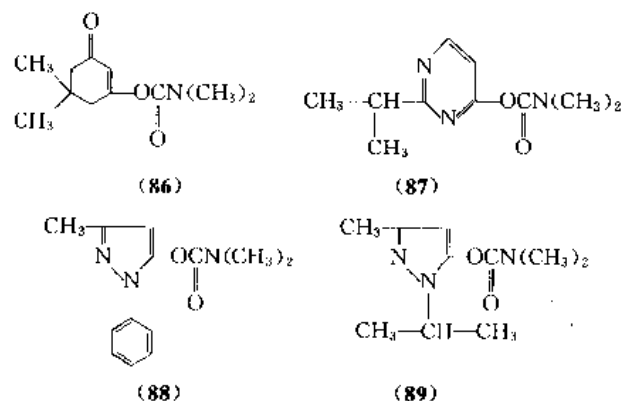
(84)

毒扁豆碱除了对哺乳动物有剧毒之外,在医药上可用作瞳孔收缩剂,特别是它具有类胆碱的功能,引起了人们的兴趣。1926 年 E. Stadman 发现人工合成的 *N,N*-二甲基氨基甲酸间二甲氨基苯酯的甲基碘化物(85)亦具有类胆碱的功能,导致医药新斯的明(prostigmine)面市。



(85)

虽然毒扁豆碱与化合物(85)均无杀虫作用,但它们具有生物活性,引起人们以之为先导结构寻求新杀虫剂的研究。40 年代中期,Geigy 公司开始了这方面的工作<sup>[61]</sup>,可能是受毒扁豆碱化学结构的影响,他们的工作集中在 *N,N*-二甲基氨基甲酸酯上,并于 50 年代初期开发了地麦威(dimetan)(86)、嘧啶威(pyramat)(87)、吡啶威(pyrolan)(88)、异索威(isolan)(89)几个商品化的化合物。



当时 DDT、六六六和有机磷杀虫剂刚兴起,这几个氨基甲酸酯的药效也不突出,因此未获广泛应用。

1953 年美国联碱公司(UCC)的 J. A. Lambrecht 合成了甲萘威<sup>[62]</sup>,并于 1958 年商品化。这一广谱杀虫剂的出现,将人们开发新品种的兴趣引向了 *N*-甲基氨基甲酸芳基酯类化合物,导致 60 年代许多新品种的出现。

60 年代初期,以 UCC L. K. Payne 等<sup>[63]</sup>为首的研究组,从氨基甲酸酯类化合物中开发出了涕灭威。这一性能优异的内吸杀虫剂的出现,导致一系列氨基甲酸酯品种于 70 年代相继问世。

70 年代初期,美国加州大学 Riverside 分校 T. R. Fukuto 教授鉴于灭多威、克百威等 *N*-甲基氨基酯农药的毒性太高,提出利用它们作母体进一步衍生化设计低毒新化合物的构思,在这一指导思想下,80 年代以来,相继出现了一些低毒性的品种。硫双灭多威(thiodicarb)是这类新品种的代表。

80 年代以来氨基甲酸酯杀虫剂的开发又进入一个新的领域,即将其他杀虫剂的活性基团,例如将拟除虫菊酯的基团引入氨基甲酸酯的结构中。目前这一新的构思虽然尚未得到实用的化合物,亦已得到了一些有意义的结果。

在 DDT、六六六被禁用之后,氨基甲酸酯已与有机磷、拟除虫菊酯并立为杀虫剂的三大支柱之一,其品种与销售额均列有机磷之后居第二位。1972 和 1991 年的全球氨基甲酸酯杀虫剂销售额分别为 9.79、16.7 亿美元,占杀虫剂总销售额的 22%、21.5%。

作为杀虫剂,氨基甲酸酯类化合物具有下述的特点:

(1) 它是酯类化合物,在土壤、水体及动植物体内易于分解,残留水平低,在生物体内无蓄积作用。

(2) 除脲酯之外,大多数品种对哺乳动物的毒性低,无慢性中毒及其他毒性问题。对天敌及水生生物的影响亦不大。

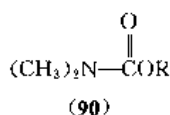
(3) 品种多、活性谱广、应用方式多样。氨基甲酸酯杀虫剂对多种昆虫有防治作用,有些品种还有杀螨、杀线虫、杀地下害虫、杀软体动物或防治家畜害虫、卫生害虫的作用,用途是多方面的。既有内吸的也有非内吸的品种,既能喷施,亦能拌种或土壤施用。众多的品种给按防治对象的需要提供了选择的余地。

(4) 氨基甲酸酯杀虫剂的品种虽多,但异氰酸甲酯或 *N,N*-二甲基氨基甲酰氯是其共同的中间体。采用相同的设备、类似的工艺,可以生产不同的品种,因此工业开发较为方便。

氨基甲酸酯杀虫剂可分为:*N*-甲基和 *N,N*-二甲基氨基甲酸酯、*N*-甲基氨基甲酸脲酯、*N*-甲基-*N*-取代的氨基甲酸酯及其他类型 5 大类。

## 6.2. *N,N*-二甲基氨基甲酸酯

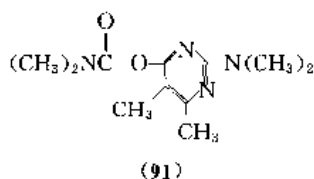
*N,N*-二甲基氨基甲酸酯(90)是最早出现的类型。



已提到的地麦威、吡啶威均属此类,其代表性的品种为抗蚜威和苯丁硫威。

### 6.2.1. 抗蚜威

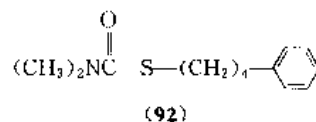
抗蚜威(pirimicarb)[23103-98-2](91)是 1965 年 ICI 公司开发市售的一种高效杀蚜虫剂<sup>[64]</sup>,熔点 90.5℃,LD<sub>50</sub>为 147mg/kg。除棉蚜之外,对其他蚜虫的效果均甚好,剂量约为 100~150g(有效成分)/hm<sup>2</sup>。



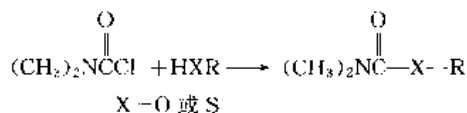
### 6.2.2. 苯丁硫威

苯丁硫威(fenothiocarb)[62850-32-2](92)是 80 年代初日本组合化学公司(Kumiai Chemical Industry Co. Ltd.)开发的杀螨剂<sup>[65]</sup>,熔点 40~41℃,LD<sub>50</sub>为 1150~1200mg/kg。对卵及各发育期的螨均有效,对三氯杀螨醇、苯螨特有抗性的螨亦有效。用于防治柑桔红蜘蛛、苹果红蜘蛛、棉叶螨、柑桔锈螨等,剂量约为 1~2kg(有效

成分)/hm<sup>2</sup>。



此类型的化合物可用 *N,N*-二甲基氨基甲酰氯与相应的羟基或巯基化合物反应制取。



## 6.3. *N*-甲基氨基甲酸酯

*N*-甲基氨基甲酸酯是氨基甲酸酯杀虫剂中品种最多的类型。多数是 60 年代开发的,个别为 70 年代面市。表 11 中所列的是其中的部分品种。

### 6.3.1. 甲萘威

甲萘威(93)是第一种实用的氨基甲酸酯品种,60 年代初由 UCC 市售,迄今仍是一个生产量很大的品种。它是触杀、胃毒剂,杀虫谱广,用于稻、棉、果树、蔬菜及玉米、麦类等大田作物上,防治叶蝉、飞虱、蚜虫等刺吸式口器的害虫,棉铃虫、红铃虫、菜青虫等咀嚼式口器的鳞翅目幼虫。甲萘威亦可用于果树疏花疏果。

### 6.3.2. 克百威

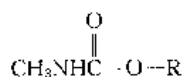
克百威<sup>[66]</sup>(94)是此类化合物中的另一重要品种,60 年代中期由 Bayer 公司和美国 FMC 公司开发面市。它是一种内吸性的杀虫、杀螨、杀线虫剂,具有触杀和胃毒作用。与此类化合物其他品种不同的是它是剧毒品种,只能加工成颗粒剂土壤施用,或用于拌种。它对地老虎、金针虫、蝼蛄等地下害虫,水稻螟虫、飞虱、叶蝉、蓟马、大豆和花生的蚜虫等均有效。对烟草根结线虫、大豆孢囊线虫亦有效。因毒性问题美国环境保护局(EPA)已取消克百威在部分作物上使用。


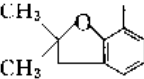
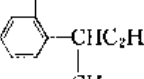
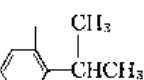
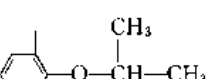
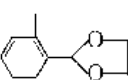
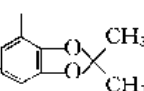
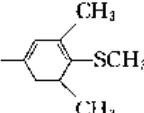
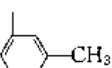
### 6.3.3. 仲丁威和异丙威

仲丁威<sup>[67]</sup>(95)和异丙威<sup>[68]</sup>(96)均为 Bayer 公司 60 年代中期开发成功的品种,主要用于防治水稻叶蝉、飞虱等。速灭威亦为防治水稻害虫的药剂。

### 6.3.4. 残杀威、二氯威和噁虫威

残杀威<sup>[69]</sup>(97)、二氯威<sup>[70]</sup>(98)和噁虫威<sup>[71]</sup>(99)除用于防治农业害虫之外,亦用于防治家庭害虫、家畜害虫。其中噁虫威首先是用于卫生害虫,于 70 年代初发展起来的。残杀威亦主要用于卫生害虫的防治。

表 11 *N*-甲基氨基甲酸酯的品种

| 通用名称              | CAS 登录号      | 结构式及编号                                                                                                  | 熔点, °C  | LD <sub>50</sub><br>mg/kg |
|-------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------|
| 甲萘威<br>carbaryl   | [63-25-2]    | $\text{R} = $  (93)    | 142     | 283                       |
| 克百威<br>carbofuran | [1563-66-2]  | $\text{R} = $  (94)    | 150~152 | 11                        |
| 仲丁威<br>fenobucarb | [3766-81-2]  | $\text{R} = $  (95)    | 34.7    | 410                       |
| 异丙威<br>isoprocarb | [2631-40-5]  | $\text{R} = $  (96)    | 96~97   | 188                       |
| 残杀威<br>propoxur   | [114-26-1]   | $\text{R} = $  (97)    | 91      | 95                        |
| 二氧威<br>dioxacarb  | [6988-21-2]  | $\text{R} = $  (98)   | 114~115 | 60~80                     |
| 噁虫威<br>bencicarb  | [22781-23-3] | $\text{R} = $  (99)  | 128~130 | 34~64                     |
| 灭校威<br>methiocarb | [2032-65-7]  | $\text{R} = $  (100) | 121     | 130                       |
| 速灭威<br>MTMC       | [1129-41-5]  | $\text{R} = $  (101) | 76~77   | 268                       |

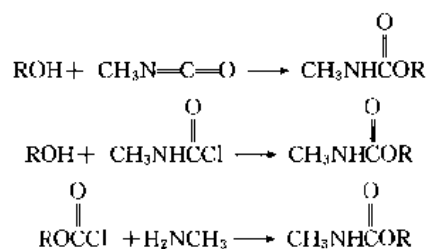
### 6.3.5. 灭校威

灭校威(100)是60年代初Bayer公司开发的,除了杀虫和杀螨作用之外,对软体动物亦有很好的防治效果,例如施40%的灭校威丸剂3000g/hm<sup>2</sup>(200g/亩)可防治蜗牛<sup>[72]</sup>。

### 6.3.6. 地虫威

地虫威<sup>[73]</sup>是防治地下害虫和线虫的药剂,对玉米根叶甲和长角叶甲、马铃薯叶甲、金针虫、根结线虫、刺线虫等均有显著的活性。

属于此类型的氨基甲酸酯均可用相应的羟基化合物与异氰酸甲酯或*N*-甲基氨基甲酰氯作用;相应羟基化合物的氯甲酸酯与甲胺反应制取。



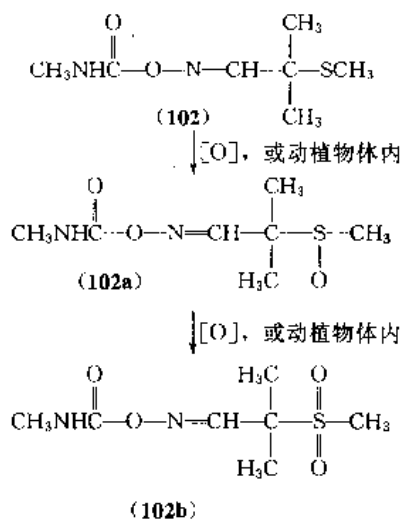
## 6.4. *N*-甲基氨基甲酸酯

此类型的主要品种见表12。它们的共同特点是:均具有内吸杀虫作用。除用作杀虫剂之外,亦具有杀线虫、杀螨作用,大都可用于防治地下害虫。对哺乳动物的毒性较高,使用中要注意安全。

表 12 *N*-甲基氨基甲酸酯的主要品种

| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3\text{NHCON--A}) \end{array}$ |              |                                                                                                                    |         |                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------|
| 通用名称                                                                                 | CAS 登录号      | 结构式及编号                                                                                                             | 熔点, °C  | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
| 涕灭威<br>aldicarb                                                                      | [116-06-3]   | $\text{A--}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{--CH--C--SCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (102)$ | 100     | 0.9                      |
| 灭多威<br>methomyl                                                                      | [16752-77-5] | $\text{A--}\begin{array}{c} \text{--C--S--CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (103)$                       | 78~79   | 17                       |
| 杀线威<br>oxamyl                                                                        | [23135-22-0] | $\text{A--}\begin{array}{c} \text{--C--S--CH}_3 \\   \\ \text{O--C--N(CH}_3)_2 \end{array} \quad (104)$            | 109~110 | 5.4                      |
| 抗虫威<br>thiocarboxim                                                                  |              | $\text{A--}\begin{array}{c} \text{--C--S--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (105)$ | 90~92   | 5                        |
| 久效威<br>thiofanox                                                                     | [39196-18-4] | $\text{A--}\begin{array}{c} \text{--CH--CH--SCH}_3 \\   \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{array} \quad (106)$               | 57~58   | 8.5                      |
| 丁酮威<br>butocarboxim                                                                  | [34681-10-2] | $\text{A--}\begin{array}{c} \text{--C--CH--SCH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{CH}_3 \end{array} \quad (107)$  | 32~37   | 152~215                  |

这些品种的分子中多具有硫醚基团, 在氧化剂的作用下或者在动植物体内, 它们可以被氧化成相应的亚砷、砷。例如:



涕灭威亚砷 (102a) 和涕灭威砷 (102b) 均有杀虫作用。涕灭威砷<sup>[74]</sup>于 1976 年由 UCC 开发为商品, 称涕灭氧威 (aldoxycarb) [1648-88-4]。丁酮威的砷则由联邦德国 Wacker 化学公司开发为商品<sup>[75]</sup>, 称丁酮氧威 (butoxycarboxim) [34681-23-7]。

涕灭威和灭多威是此类杀虫剂中最著名的品种。

#### 6.4.1. 涕灭威

涕灭威 (102) 是 UCC 1965 年开发成功的品种<sup>[76]</sup>, 其对百余种作物的害虫 (包括昆虫、螨、线虫) 均有很好的防治效果, 主要用于棉花、玉米及多种经济作物上防治蚜虫、蓟马、蚜虫、叶蝉及螨类, 用于花生、柑桔、大豆等作物防治线虫。它在土壤中易于随水下渗, 因此不宜在地下水位高的地区使用, 防止污染地下水。涕灭威为高毒品种, 只限加工成颗粒剂土壤使用。

#### 6.4.2. 灭多威

灭多威<sup>[77]</sup> (103) 为一种广谱杀虫剂、杀线虫剂, 60 年代中期由 Du Pont 和 Shell 公司生产市售, 用于防治棉铃虫、水稻螟虫、玉米螟、苹果蠹蛾、小菜蛾、粘虫、蚜虫、飞虱、蓟马等多种害虫以及根结线虫、胞囊线虫等。

#### 6.4.3. 杀线威

杀线威 (104) 是 Du Pont 公司 60 年代末开发的一种内吸杀虫、杀线虫剂<sup>[78]</sup>, 用于棉花、花生、烟草、柑桔、苹果及观赏植物上防治蚜虫、蓟马跳甲、棉斜纹夜蛾、螨类以及根结线虫、茎线虫等害虫。内吸杀虫剂通常都是由根部吸收, 向植株的上部传导, 但杀线威喷施叶面后可被植物吸收, 通过韧皮部向下传导。它的这种内吸向下传导的特性, 在内吸杀虫剂中是颇为独特的。

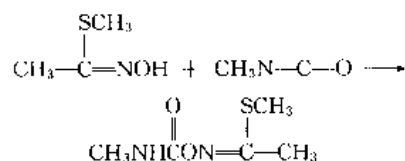
#### 6.4.4. 抗虫威

抗虫威(105)为 Shell 公司 1970 年开发市售的内吸剂<sup>[79]</sup>,具有杀虫、杀螨作用。其特色是具有杀软体动物的作用。用 0.2% 的抗虫威处理麦种,可以防治灰蛱蛄的危害。

#### 6.4.5. 久效威

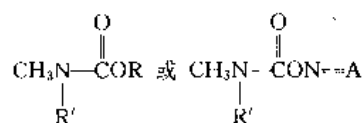
久效威(106)是 70 年代初问世的广谱杀虫、杀螨剂,用于棉花、马铃薯、花生、油菜等多种作物上防治蚜虫、蓟马、叶蝉、红蜘蛛等多种害虫。

此类氨基甲酸酯的合成方法与 5.12. 的方法相同,但羟基化合物为脎。如灭多威的合成反应为:



#### 6.5. *N*-甲基-*N*-取代氨基甲酸酯

*N*-甲基-*N*-取代氨基甲酸酯通式为:



此类化合物是由 6.3. 和 6.4. 两节的化合物衍生而来的。*R'* 为各种酰基,如酰基、磷酰基、次磷酰基( $\text{RS}-$ 、

$\text{R}_2\text{NS}-$ ) 等。

鉴于 *N*-甲基氨基甲酸酯和克百威对哺乳动物的毒性太高, Fukuto 教授等设想,如果将它们衍生化为一种化合物,该新化合物不仅毒性低,而且它在昆虫体内转化为原来的化合物,杀死昆虫;在动物体以另一种方式转化为无毒的化合物,不伤及动物。这样就可以克服某些 *N*-甲基氨基甲酸酯的高毒问题。下式为用磷酰化为例对这种设想的说明。

通常把原来的化合物称为母体,而把衍生化的产物称为前体农药<sup>[80]</sup>。反应见式(2)。

目前低毒化的前体农药亦已商品化的品种,主要是以灭多威和克百威为母体的衍生物,其品种见表 13 和表 14。从此二表中可以看到,它们的毒性均低于灭多威和克百威。

##### 6.5.1. 硫双灭多威

硫双灭多威(108)是 UCC 和汽巴·嘉基公司开发的灭多威的低毒衍生物<sup>[81]</sup>,具有胃毒和触杀作用,用于防治鳞翅目、鞘翅目及双翅目害虫,但对蚜虫、红蜘蛛、蓟马、叶蝉等无效。与灭多威相比,它的农药功能已发生显著的变化(见表 15)。

##### 6.5.2. 丁硫克百威

丁硫克百威(111)是 FMC 公司 1980 年开发面市的克百威的低毒衍生物<sup>[82]</sup>,与克百威相似,它也是一种内吸性的广谱杀虫剂。具有杀螨、杀线虫作用,亦可用于防治地下害虫。因其毒性低,亦可作叶面喷射,用于水稻、玉米、甜菜、柑桔等作物防治稻螟、飞虱、蚜虫、地下害

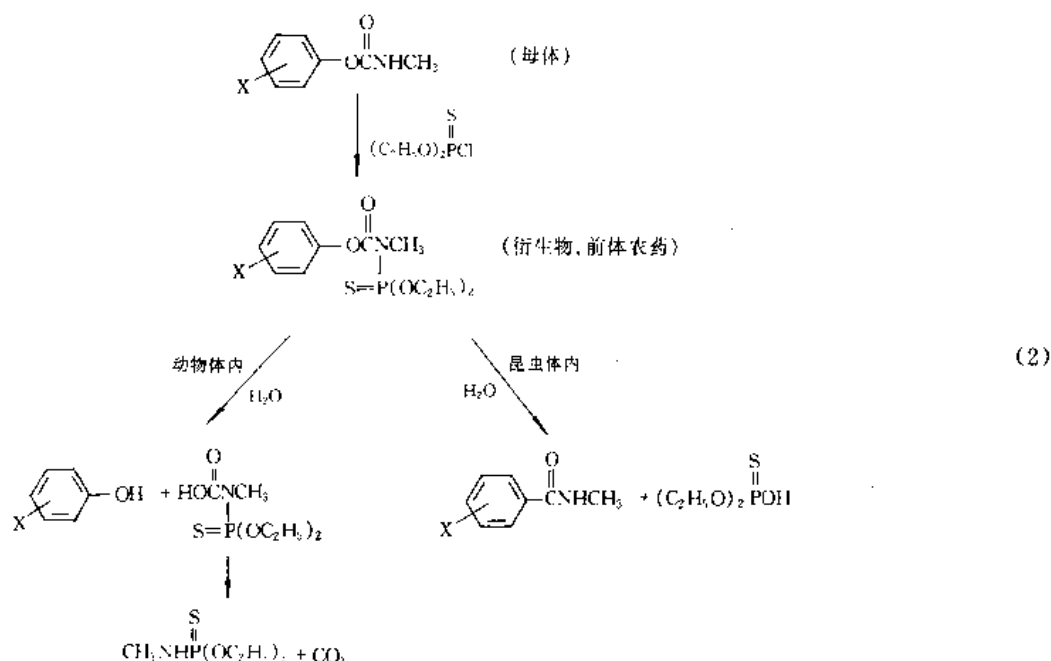
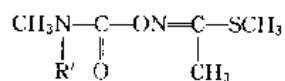
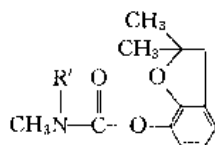


表 13 灭多威的衍生物



| 通用名称                | CAS 登录号      | 结构式及编号                                                                                                                                                                                 | 熔点, °C    | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
|---------------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------|
| 硫双灭多威<br>thiodicarb | [59669-26-0] | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}'-\text{SN}-\text{CON}=\text{C}-\text{SCH}_3 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad (108)$ | 168~172   | 325                      |
| 硫磷灭多威               |              | $\text{R}' = \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{SN}-\text{P} \\   \quad \quad   \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \quad \text{O} \end{array} \quad (109)$                               | 166~168   | 8659                     |
| 农虫威<br>alanycarb    | [83130-01-2] | $\begin{array}{c} \text{R}' = -\text{SN}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \quad (110)$                                 | 43.8~47.2 | 210                      |

表 14 克百威的衍生物



| 通用名称                 | CAS 登录号      | 结构式及编号                                                                                                                                                          | 沸点, °C         | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
|----------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------|
| 丁硫克百威<br>carbosulfan | [55285-14-8] | $\text{R}' = -\text{SN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \quad (111)$                                                                                                    | 124~128        | 205                      |
| 丙硫克百威<br>benfuracarb | [82560-54-1] | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}' = -\text{SN}-\text{C}_2\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \quad (112)$ | 粘稠液体           | 138                      |
| 呋喃硫威<br>furathiocarb | [65967-30-4] | $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R}' = -\text{SN}-\text{C}-\text{OC}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (113)$                          | 160<br>(113Pa) | 137                      |

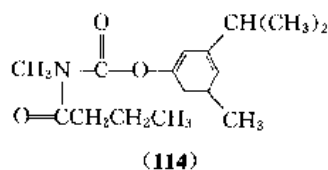
表 15 灭多威与硫双灭多威农药功能的比较

| 比较内容                     | 灭多威           | 硫双灭多威  |
|--------------------------|---------------|--------|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg | 17            | 325    |
| 对蜜蜂                      | 有毒            | 无毒     |
| 内吸作用                     | 有             | 无      |
| 活性谱                      | 宽, 杀虫、杀螨、杀线虫剂 | 窄, 杀虫剂 |
| 杀虫作用方式                   | 触杀≥胃毒         | 胃毒≥触杀  |
| 对作物(棉花)                  | 易发生药害         | 安全     |

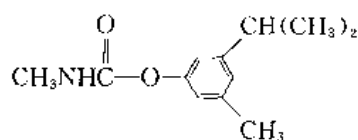
虫、锈壁虱及线虫等。

### 6.5.3 丁酰猛杀威

丁酰猛杀威 (promacyl) (114), 是澳大利亚 ICI 公司开发的低毒化杀虫、杀螨剂, 沸点 158°C (665Pa), LD<sub>50</sub> 1220mg/kg。



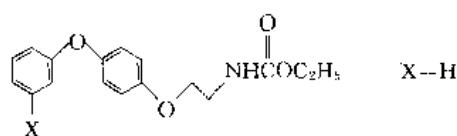
它是由猛杀威 (promecarb) [2631-37-C] (115) 经丁酰基化得到的, 猛杀威  $LD_{50}$  为 60~140mg/kg, 对方头蜱有特效。



(115)

## 6.6. 其他氨基甲酸酯化合物

1982 年瑞士 Dr Maag 公司 (现已并入汽巴-嘉基公司) 开发出一种具有保幼激素功能的氨基甲酸酯——苯醚威 (fenoxycarb)<sup>[83]</sup> [79127-80-3] (116) ( $X=H$ ), 熔点 53~54℃,  $LD_{50}$  为 16800mg/kg。

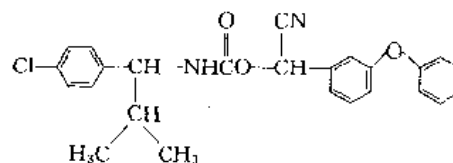


(116)

苯醚威是一种非神经杀虫剂。它可杀卵, 抑制幼虫的蜕皮, 造成幼虫后期或蛹期死亡; 抑制成虫的生长和出现早熟; 抑制幼虫生长, 使其平均体重为正常的三分之一。苯醚威已在欧美以商品市售, 用于防治火蚁、白蚁、蚊幼虫、蟑螂、跳蚤以及仓库害虫。

苯醚威的类似物 ( $X=Cl, F$ ) 对蚊幼虫亦有很好的活性, 比对硫磷大 100 倍, 比烯虫酯大 10 倍。

最近出现了一些分子中拥有拟除虫菊酯活性基团的氨基甲酸酯类化合物 (117), 其化学结构与氰戊菊酯相比, 仅在分子中多一个 NH 基, 对家蝇亦有较好的杀虫活性。



(117)

## 6.7. 合成

氨基甲酸酯杀虫剂是以光气、甲胺或二甲胺、相应的酚或脒, 和相应的羧酸酰卤或次磺酰卤 ( $RSOCl$ ,  $R_2NSOCl$ )、磷酰卤为原料合成的。其各类化合物的合成路线可用图 3 来表示。

从图 3 中可以看到,  $N,N$ -二甲基氨基甲酰氯 (118)、 $N$ -甲基氨基甲酰氯 (119) 和异氰酸甲酯 (120) 是各类氨基甲酸酯的通用中间体。另外, 灭多威脒和 7-羟基苯并呋喃则是合成灭多威和克百威及它们的衍生物的中间体。

光气与甲胺或二甲胺生成 (118) 和 (119) 的反应可

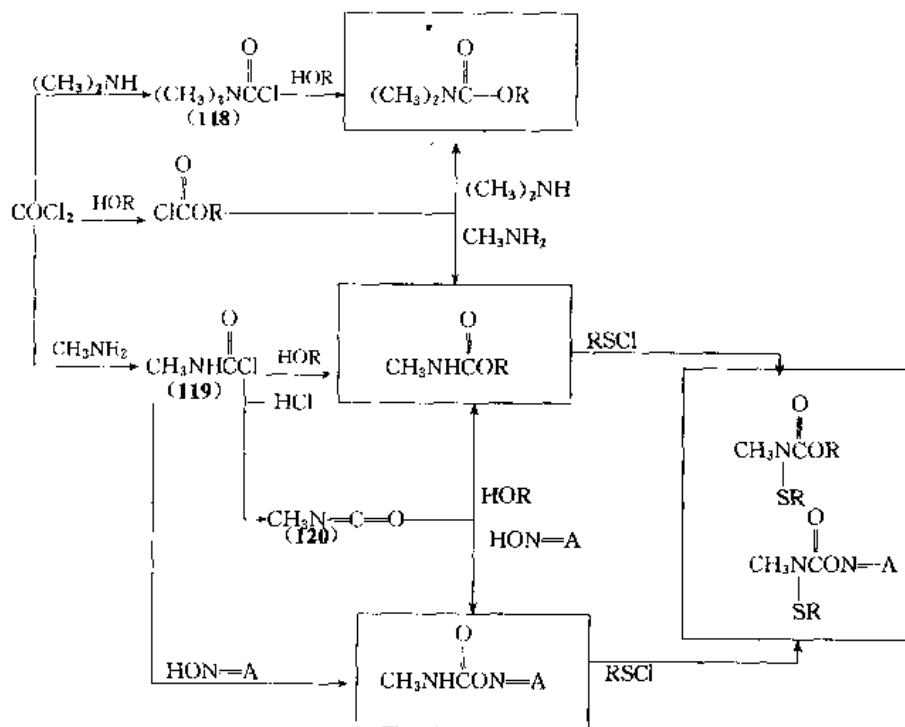
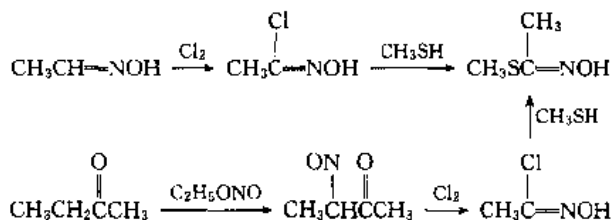


图 3 氨基甲酸酯杀虫剂的合成路线图

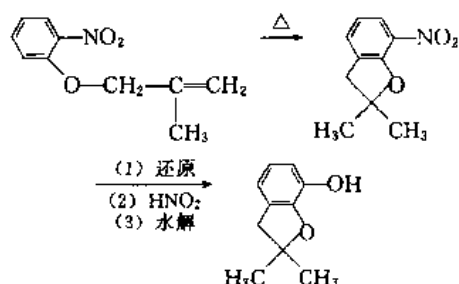
□ 中表示产物类型; R 代表芳烃或取代芳烃基; A 代表含义见表 12; ClSR 代表各类酰氯

以在低温及溶剂中进行,亦可在高温气相下进行。*N*-甲基氨基甲酰氯(119)在缚酸剂存在的条件下可以脱氯化氢生成异氰酸甲酯(120)。(119)在受热条件下亦可以脱氯化氢生成(120)。因此工业上多采用光气与甲胺在高温气相下反应,并以分馏脱氯化氢装置直接合成(120)。

灭多威肟可以采用下述两种方法制取<sup>[63]</sup>。



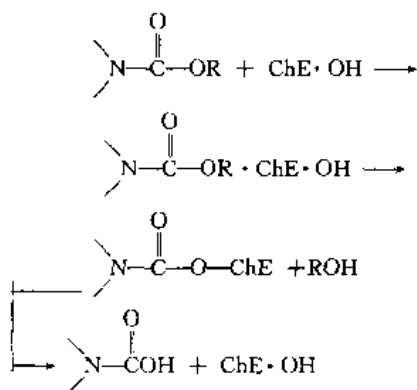
7-羟基苯并呋喃可采用下列反应合成。



异氰酸甲酯与羟基化合物(酚或肟)极易发生加成反应,生成相应的*N*-甲基氨基甲酸酯。这是异氰酸甲酯成为氨基甲酸酯农药重要中间体的原因。

## 6.8. 作用机制

氨基甲酸酯亦为胆碱酯酶(ChE)抑制剂,其抑制ChE的作用与有机磷杀虫剂相似(参见5.13.),其过程可用下式表示:



简要地说,氨基甲酸酯抑制ChE的作用与有机磷化合物抑制ChE的作用相似,但有两点不同:第一,这里所形成的是氨基甲酰化ChE,而不是磷酰化ChE;第二,氨基甲酰化ChE较磷酰化ChE易于水解,恢复ChE的正常功能。一般氨基甲酰化ChE的ChE半恢复时间为

20~60min,而磷酰化ChE则为80~500min。

## 7. 拟除虫菊酯杀虫剂

### 7.1. 概述

除虫菊素(参见3.2.)作为杀虫剂使用,已有150多年的历史。它对害虫有强烈的触杀和胃毒作用,其蒸气有熏蒸作用。高效、广谱,对哺乳动物低毒且易于降解。又因为在土壤中不移动,不污染环境,对昆虫击倒力强等许多优点,为人们所注目。但是由于对光不稳定,使用在大田作物上能迅速分解失效,所以天然除虫菊素不适用于农业害虫的防治。

除虫菊素的杀虫有效成分是一类具有菊酸结构的混合除虫菊酯。1949年,第一个化学合成的除虫菊酯在美国由M. S. Schechter试制成功<sup>[63]</sup>,并由Benzol Products公司投入了工业化生产,商品名丙烯菊酯,由于它的化学结构与天然除虫菊素类似,故称为拟除虫菊酯。

丙烯菊酯的诞生,为拟除虫菊酯类杀虫剂的研究开发展示了广阔的发展前景。其后又有胺菊酯、苄呋菊酯、炔呋菊酯等相继问世,至70年代中期,前后共有10多个品种进入市场,产量逐年增加。这类拟除虫菊酯的化学结构大同小异,基本上和天然除虫菊素类似,其中有的对昆虫的击倒作用比天然的快,有的杀虫活性远比天然的高;但与天然除虫菊素一样也是光不稳定。因此合成光稳定的拟除虫菊酯就显得十分必要了,至1973年在英国M. Elliot的长期努力下,终于取得了成功。

氯菊酯(二氯苯醚菊酯)是第一个问世的光稳定拟除虫菊酯,而后又有氯氰菊酯、溴氰菊酯和氰戊菊酯相继在英国和日本研究成功,并进入工业化生产。由于它们的光稳定性,为菊酯大规模进入农田使用创造了很好的条件。它们不但光稳定,而且杀虫谱广,活性高,对鳞翅目、鞘翅目、双翅目、同翅目、异翅目害虫比有机磷杀虫剂或氨基甲酸酯杀虫剂的效力高得多,且对害虫的不同虫期如成虫、幼虫和卵都有效。在推广上述品种的同时,又有10多个光稳定的拟除虫菊酯新品种陆续出现。

新品种的出现虽然解决了拟除虫菊酯的农业使用问题,但它们仍与天然除虫菊素一样,存在着对鱼高毒和杀螨活性差的缺点。针对这些问题近几年来出现了不少对螨有兼治作用的品种,如甲氰菊酯和一些含氟的拟除虫菊酯品种。也有对鱼较为安全的品种,如杀螟菊酯(NK-8116)的出现。到目前为止,市场上的拟除虫菊酯商品数已超过20种,新品种还在不断涌现,已成为杀虫剂中继有机磷、氨基甲酸酯之后最重要的一类杀虫剂。

拟除虫菊酯类杀虫剂具有高效、广谱、低毒、低残留、不污染环境等优点,但它们一般又有高鱼毒,害虫对它易产生抗性,在使用中害虫的天敌也受到杀伤等不足,以及只具有触杀和胃毒作用的局限性。研究改造其化学结构,



使这些缺点得以克服,是拟除虫菊酯研究发展的方向。

## 7.2. 环丙烷羧酸类

这是迄今开发的拟除虫菊酯类杀虫剂中研究开发最多的一类,其分子结构的羧酸部分都有一个三元环,为环丙烷羧酸类化合物。其主要代表包括下述数种。

### 7.2.1. 丙烯菊酯

丙烯菊酯 (allethrin) [584-79-2] (121), (1*R*, *S*)-顺,反-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸(*R*, *S*) 3-烯丙基-2-甲基-4-氧代-2-环戊烯基酯,1949 年由 Schöchter 等人合成<sup>[83]</sup>,最初在美国生产。

产品为清亮浅褐色液体,沸点 135~138℃ (33Pa),LD<sub>50</sub>为 920mg/kg,分子中含 3 个手征性碳原子,为 8 种立体异构体的混合物。从表 16 中可以看到,各异构体的杀虫活性差异甚大,以 1*R*-反式菊酸和 *S*-醇的酯活性最高,1*S*-顺式菊酸和 *R*-醇的酯活性最低。两者相差约 200 倍。

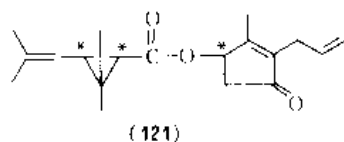


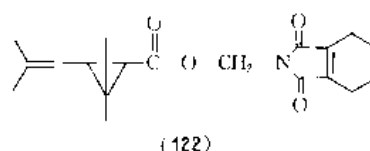
表 16 丙烯菊酯 8 种立体异构体对家蝇的相对毒力

| 序号 | 菊 酸                                 | 醇                 | 对家蝇的<br>相对毒力 |
|----|-------------------------------------|-------------------|--------------|
| 1  | (1 <i>R</i> , 3 <i>R</i> ), (+), 反式 | ( <i>S</i> ), (+) | 100.00       |
| 2  | (1 <i>S</i> , 3 <i>S</i> ), (-), 反式 | ( <i>R</i> ), (-) | 0.54         |
| 3  | (1 <i>R</i> , 3 <i>R</i> ), (-), 反式 | ( <i>R</i> ), (-) | 18.30        |
| 4  | (1 <i>S</i> , 3 <i>S</i> ), (-), 反式 | ( <i>S</i> ), (+) | 4.84         |
| 5  | (1 <i>R</i> , 3 <i>S</i> ), (+), 顺式 | ( <i>S</i> ), (+) | 58.50        |
| 6  | (1 <i>S</i> , 3 <i>R</i> ), (-), 顺式 | ( <i>R</i> ), (-) | 3.42         |
| 7  | (1 <i>R</i> , 3 <i>S</i> ), (+), 顺式 | ( <i>R</i> ), (-) | 14.00        |
| 8  | (1 <i>S</i> , 3 <i>R</i> ), (-), 顺式 | ( <i>S</i> ), (+) | 7.30         |

丙烯菊酯溶于乙醇、四氯化碳、硝基甲烷及煤油中,不溶于水。遇碱遇光易分解。可加工成蚊香、电热驱蚊片、气雾剂、油剂、粉剂以及乳油、可湿性粉剂等,一般制剂中都加入适当的增效剂。主要用于室内防治蚊蝇,和其他农药混配防治其他飞行和爬行害虫以及牲畜、狗、猫的体外寄生虫。用药浓度一般在 0.1~0.6% 范围内。

### 7.2.2. 胺菊酯

胺菊酯 (tetramethrin) [7696-12-0] (122), (1*R*, *S*)-顺,反-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸 3,4,5,6-四氢酞酰亚氨基甲基酯。1964 年由日本住友



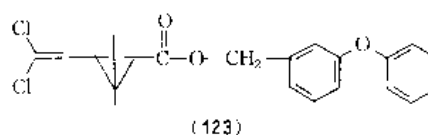
化学工业公司合成<sup>[84]</sup>,由美国 Fair-field Am. 公司开发。

纯品为白色结晶固体,工业品为白色或略带淡棕黄色的结晶或固体,含量≥92%,熔点 60~80℃,沸点 185~190℃ (13.3Pa),不溶于水,溶于大多数有机溶剂。对碱和强酸敏感,在乙醇中不稳定,在不同的无机载体中有不同的稳定性。对热较稳定,到 380℃ 才开始分解。LD<sub>50</sub>>5000mg/kg。它对蚊、蝇等卫生害虫具有快速击倒作用,但致死性能差,有复苏现象,故常与其他杀死力高的药剂复配使用。如与其他菊酯(如苄呋菊酯、丙烯菊酯、氯菊酯)、有机磷药剂(如辛硫磷、杀螟松、马拉硫磷等)复配,对蟑螂有驱赶作用,可将栖居在黑暗裂缝处的蟑螂赶出来,是世界卫生组织 (WHO) 推荐用于公共卫生的主要杀虫剂之一。

在市场上常见到的“诺毕速灭松”就是胺菊酯和杀螟硫磷的复配制剂,专用于防治卫生害虫,无论是飞翔害虫还是爬行害虫,是对它们的成虫还是幼虫,是用于室内还是室外,都有较高的活性,还有较好的驱赶活性和一定的持效,作用较为全面。

### 7.2.3. 氯菊酯

氯菊酯 (permethrin) [52645-53-1] (123), (1*R*, *S*)-顺,反-2,2-二甲基-3-(2,2-二氯乙烯基)环丙烷羧酸 3-苯氧基苄基酯。1973 年英国的 M. Elliott 首先合成<sup>[85]</sup>,1974 年英国的兰德公司 (NRDC) 进行开发,其后由 Mitchell Cotts、FMC、ICI、Shell、住友等公司相继生产。



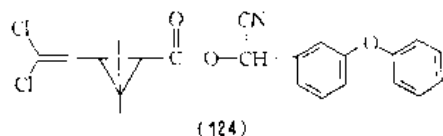
纯品为白色晶体,熔点 34~35℃,工业品为浅棕色粘稠液体,难溶于水 (20℃ 时水中溶解度为 0.03mg/L),易溶于大部分有机溶剂。在酸性介质中稳定,在正常条件下贮存,稳定至少两年,但在碱性介质中水解较快。低毒,LD<sub>50</sub>为 >2000mg/kg。

氯菊酯对光稳定,是菊酯类农药中第一个适用于防治农业害虫的光稳定性杀虫剂,具有较强的触杀和胃毒作用,并有杀卵和驱避作用。由于结构中没有氟基,刺激性相对较小,对哺乳动物更安全,最适用于防治卫生害虫和牲畜的害虫,如蚊、蝇、蟑螂、臭虫等以及牲畜的体虱、蜱螨类寄生虫。在农业上它的杀虫谱也很广,包括棉花棉

铃虫、红铃虫、棉蚜、水稻螟虫、蓟马、飞虱、叶蝉、果树的桃蚜、卷叶蛾、食心虫、尺蠖、蔬菜的菜青虫、小菜蛾、菜蚜等主要农作物害虫。

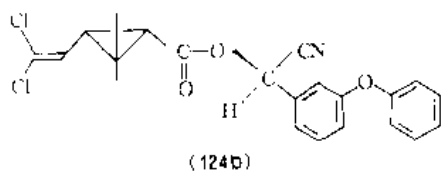
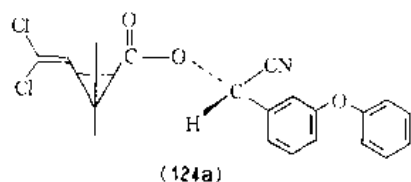
#### 7.2.4. 氯氰菊酯

氯氰菊酯 (cypermethrin) [52315-07-8] (124), (1*RS*)-顺,反-2,2-二甲基-3-(2,2-二氯乙基)环丙烷羧酸(*RS*)- $\alpha$ -氰基-3-苯氧基苄基酯,1974年英国 M. Elliott 合成<sup>[86]</sup>,1975年起先后由英国 Mitchell Cotts、ICI,美国 FMC,瑞士汽巴-嘉基,日本的住友等多家公司进行工业化生产。



黄色至棕色粘稠液体,难溶于水(20℃时为0.1mg/L),能溶于大部分有机溶剂;在弱酸和中性条件下稳定,在强碱条件下水解,水解半衰期1d,有较高的热稳定性,在常温下贮存,稳定可达2年以上。 $LD_{50}$ 为251mg/kg(工业品)。根据氯氰菊酯的化学结构,氯氰菊酯分子中有3个手性中心,应有8个4对主体异构体。

1982年英国 Shell Res. Ltd. 研究开发了一种含二种异构体,即(1*R*)-顺-2,2-二甲基-3-(2,2-二氯乙基)环丙烷羧酸(*S*)- $\alpha$ -氰基-3-苯氧基苄基酯(124a)和(1*S*)-顺-2,2-二甲基-3-(2,2-二氯乙基)环丙烷羧酸(*R*)- $\alpha$ -氰基-3-苯氧基苄基酯(124b)(1:1)的混合物,称为顺式氯氰菊酯<sup>[87]</sup>(alpha-cypermethrin)[67375-30-8]。



它是一个白色至奶油色的结晶固体,纯品熔点为82~83.5℃,工业品熔点78~81℃。难溶于水,易溶于大部分有机溶剂,在中性和弱酸性条件下稳定,而在强碱性条件下水解,热稳定性好,对昆虫有很高的胃毒和触杀作用,击倒力强,具有杀卵作用, $LD_{50}$ 为60~80mg/kg(工业品)。在植物上有良好的稳定性,可耐雨水冲刷,其生物活性比一般氯氰菊酯高2~3倍。

1986年匈牙利的 G. Hidasi 首次从8个异构体中分离得到一种含4个异构体的混合物,即:

(1*R*)-顺-*S*-(1*S*)-顺-*R* 1:1

(1*R*)-反-*S*-(1*S*)-反-*R* 1:1

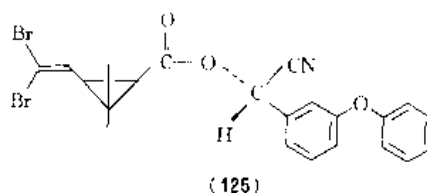
顺反比约为40:60。

中国称此种混合物为高效氯氰菊酯,它是白色或略带奶油色的结晶或粉末,熔点60~65℃,难溶于水,易溶于酮及芳烃中,也能溶于醇类。在中性及弱酸性下稳定,遇碱易分解。在室温下贮存2年不分解。高效氯氰菊酯对哺乳动物的毒性比顺式氯氰菊酯低,对卫生害虫的毒力等于或大于顺式氯氰菊酯,因而在卫生上用途更大。高效氯氰菊酯的 $LD_{50}$ 为649mg/kg。

由于氯氰菊酯的杀虫谱很广,包括许多鳞翅目、直翅目、等翅目、缨翅目、鞘翅目、半翅目、双翅目害虫,因此在农业上、森林上、卫生上均可使用。防治对象与氯菊酯、溴氰菊酯等相同。一般来说,它的活性高于氯菊酯而低于溴氰菊酯,持效期则长于氯菊酯而短于溴氰菊酯。

#### 7.2.5. 溴氰菊酯

溴氰菊酯 (deltamethrin) [52918-63-5] (125), (1*R*)-顺式-2,2-二甲基-3-(2,2-二溴乙基)环丙烷羧酸(*S*)- $\alpha$ -氰基-3-苯氧基苄基酯。1974年 Elliott 研制成功<sup>[88]</sup>。1975年法国 Roussel Uclaff 公司开发生产。

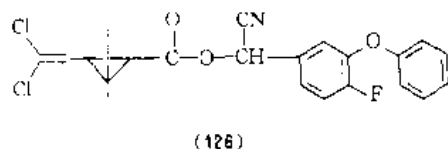


它是白色无气味晶状固体,熔点101~102℃。工业品纯度 $\geq 98\%$ ,熔点98~101℃,蒸馏时分解。比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ 为+58 $\pm 1^\circ$ (4%苯溶液)。在水中及其他羟基溶剂中溶解度很小,20℃水中的溶解度小于0.002mg/L,可溶于大部分有机溶剂。溴氰菊酯性质稳定,至190℃时才有显著分解。对光和空气稳定,在碱性溶液或漂白粉水溶液中不稳定,会发生酯解或水解。毒性 $LD_{50}$ 为129mg/kg,它对皮肤无刺激,对眼睛有轻度刺激作用,以触杀和胃毒作用为主,有一定的驱避与拒食作用,无内吸和熏蒸作用,是已知活性最高的拟除虫菊酯杀虫剂。杀虫谱很广,适用于防治农林、仓储、卫生、牲畜方面的害虫,能有效地防治鳞翅目、鞘翅目、双翅目、半翅目、缨翅目、直翅目的多种害虫,以及防治爬行和飞行的卫生害虫,对跳蚤、体虱、臭虫的持效期可达6个月,也可用于防治家畜蜱螨类体外寄生虫。

#### 7.2.6. 氟氯氰菊酯

氟氯氰菊酯 (cyfluthrin) [68359-37-5] (126), (1*RS*)-顺,反-2,2-二甲基-3-(2,2-二氯乙基)环丙烷羧酸(*RS*)- $\alpha$ -氰基-3-苯氧基-4-氟苄基酯,由 Bayer 公司研制

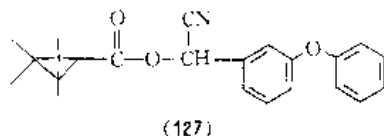
成功<sup>[89]</sup>, 1980年由美国 Mobay 化学公司开发生产。



工业品为棕色糊状物, 熔点约 60℃, 有效成分不低于 90%, 无特殊气味, 几乎不溶于水 (20℃时为 0.001mg/L), 微溶于乙醇, 易溶于乙醚、丙酮、甲苯、二氯甲烷等有机溶剂。常温贮存能稳定 2 年以上。在酸性条件下稳定, 但在 pH>7.5 的碱性条件下易分解。从结构上看氟氯氰菊酯仅比氯氰菊酯多 1 个氟原子, 也有 3 个手性中心, 应有 8 个 4 对立体异构体, 也有相应的高效氟氯氰菊酯和顺式氟氯氰菊酯, 其药效比一般氟氯氰菊酯高 2~3 倍。氟氯氰菊酯的 LD<sub>50</sub> 为 550~750mg/kg, 以触杀和胃毒作用为主, 无内吸及熏蒸作用。它的杀虫力强, 对多种鳞翅目幼虫有很好效果, 也可防治某些地下害虫。该品种的一个最大优点还在于相对于其他拟除虫菊酯不易产生抗性。

#### 7.2.7. 甲氰菊酯

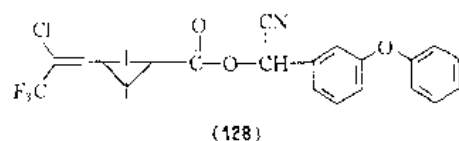
甲氰菊酯 (fenpropathrin) [39515-41-8] (127), 2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸 α-氰基-3-苯氧基苄基酯, 1973 年由日本住友化学公司研制<sup>[90]</sup>, 并由美国 Chevron 化学公司和 International Shell 公司在其他一些国家共同开发。



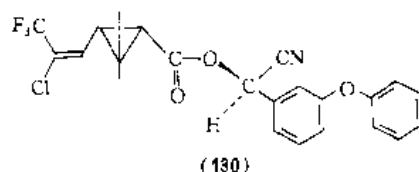
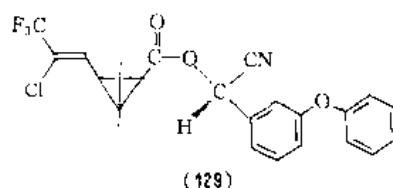
纯品为白色结晶固体, 熔点 49~50℃。LD<sub>50</sub> 为 54mg/kg。难溶于水而溶于大多数有机溶剂。对光、热稳定, 酸性介质中稳定, 碱性介质中易分解。具有触杀和胃毒作用, 有一定的驱避作用, 是具有选择性的杀虫、杀螨剂。对多种螨类有毒, 但不能杀锈壁虱。在田间有中等程度的持效期, 在低温下药效更好。其杀虫谱也很广, 对鳞翅目、同翅目、半翅目、双翅目、鞘翅目等多种害虫有效。

#### 7.2.8. 氯氟氰菊酯

氯氟氰菊酯 (clopythrin) [68085-85-8] (128), 2,2-二甲基-3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)环丙烷羧酸 α-氰基-3-苯氧基苄基酯, 是 1977 年英国 ICI 公司开发的品种<sup>[91]</sup>, 1982 年有工业化产品售市。



该产品是含有生物活性较高的 (1R)-顺-Z-酸 (S) 醇酯 (129) 和 (1S)-顺-Z-酸-(R) 醇酯 (130) 1:1 的混合物。

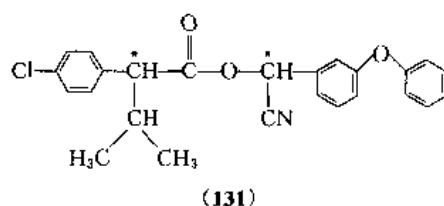


氯氟氰菊酯是白色固体, 熔点 49.2℃, 无特殊气味, 在 275℃ 时分解。难溶于水, 可溶于大部分有机溶剂。在酸性溶液中稳定, 在碱性溶液中分解。其工业品毒性 LD<sub>50</sub> 为 79mg/kg, 对眼睛和皮肤有刺激作用。具有极强的胃毒和触杀作用, 杀虫谱广, 有很高活性, 药效与溴氰菊酯相近, 且对螨类也很有效。它的特点还在于杀虫作用持效长, 对益虫的毒性较低。

### 7.3. 非环丙烷羧酸酯

#### 7.3.1. 氰戊菊酯

氰戊菊酯 (fenvalerate) [51630-18-1] (131), (R,S)-2-(4-氯苯基)-3-甲基丁酸 (R,S)-α-氰基-3-苯氧基苄基酯, 它是由日本住友化学公司的 N. Ohno 于 1973 年首先研究开发<sup>[92]</sup>, 于 1976 年住友公司正式投产的。工作的创造在于舍去了菊酸部分的环丙烷环, 这个环过去曾被认为是菊酯必不可少的结构单元。氰戊菊酯结构的简单化对于合成、降低成本、推广使用以及结构-活性之间相关性的研究都有非常重要的意义。



纯品为淡黄色透明油状液体, 工业品为有气味的黄色粘稠液体 (含量 92%), 沸点 300℃ (4.9×10<sup>-3</sup>Pa)。易溶于有机溶剂, 在水中的溶解度为 0.02mg/L (23℃)。对光较稳定, 加热至 150~300℃ 时逐渐分解。在酸性介质中稳定, 在碱性介质中 (pH>8) 迅速分解。LD<sub>50</sub> 为 451mg/kg, 对皮肤和眼睛有刺激性, 在动物体内吸收、代谢、排泄都很快, 对鱼和水生生物毒性都很高, 不宜在水稻田中使用。

根据氰戊菊酯的化学结构,它有4个立体异构体:  $(R,S)$ 、 $(S,R)$ 、 $(R,R)$ 、 $(S,S)$ 。其中 $(S,S)$ 体活性最高,其余3个异构体基本上无杀虫活性,见表17。

表17 氰戊菊酯4个立体异构体杀虫活性

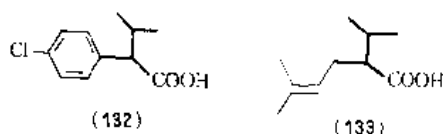
| 立体异构体  | $S,S$ | $S,R$ | $R,S$ | $R,R$ |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| 相对杀虫活性 | 4.0   | 0.3   | <0.01 | <0.01 |

注:工业外消旋的氰戊菊酯的活性为1.0。

住友公司通过立体有择合成,得到了氰戊菊酯的 $(S,S)$ 体,称之为顺式氰戊菊酯(esfenvalerate) [66230-04-4],其5%乳油在国内商品名“来福灵”(sumi-alpha)<sup>[92]</sup>,它是高效的氰戊菊酯。 $LD_{50}$ 为87~325mg/kg,对水生动物毒性极高。

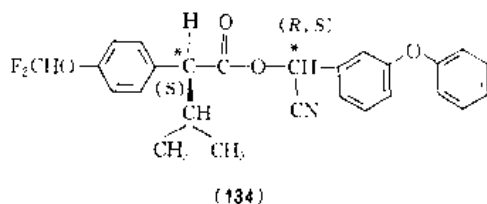
氰戊菊酯(包括顺式氰戊菊酯)的杀虫谱广,对天敌无选择性,以触杀和胃毒作用为主,无内吸传导和熏蒸作用。对鳞翅目幼虫效果好,对同翅目、直翅目、半翅目等害虫也有较好的效果,但对螨类无效。适用于棉花、果树、蔬菜、茶树、大豆、小麦等作物。

氰戊菊酯的结构与活性之间的关系,经研究,它的 $(S)$ -(+)-3-甲基-2-对氯苯基丁酸(132)和 $(1R,3R)$ -(+)-菊酸(133)的绝对构型是类似的。



### 7.3.2. 氟氰菊酯

氟氰菊酯(flucythrinate) [70124-77-5] (134),  $(S)$ -2-(4-二氟甲氧基苯基)-3-甲基丁酸 $(R,S)$ - $\alpha$ -氰基-3-苯氧基苯基酯,1976年美国氰胺公司首先研制并在1979年开发<sup>[94]</sup>。



纯品是暗琥珀色粘稠液,沸点108℃(46.7Pa),易溶于各种有机溶剂,在水中的溶解度为0.5mg/L。对光稳定。在酸性和中性介质中稳定,在碱性介质中易分解。对高等动物毒性中等,工业品 $LD_{50}$ 为81mg/kg。对兔皮肤无刺激,但对眼睛有刺激性。与其他菊酯一样,它杀虫谱广,持效优于氰戊菊酯和氯菊酯,杀虫活性受温度影响小,对作物安全。不仅能防治鳞翅目、同翅目、双翅目、鞘翅目和直翅目等多种害虫,也能防治螨类。易被土壤吸

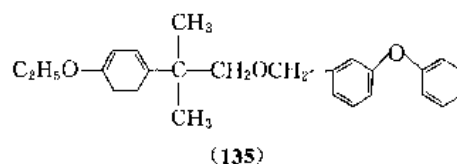
收,化合物的水溶性小和蒸气压低,不易在土壤中移动,不会通过土壤沥滤,也不易被作物吸收,对环境安全。产品可在经济作物(棉花、烟草等)、果树、蔬菜、油料作物(大豆、油菜)上防治多种害虫,用药量约为15~100g(有效成分)/hm<sup>2</sup>。

### 7.4. 非酯类化合物

随着拟除虫菊酯研究的进一步深入,为保留现有拟除虫菊酯的特点,并克服它们还存在的缺点,又发现了一些非酯类化合物的拟除虫菊酯,它们具有某些明显的特点,如对鱼低毒的醚菊酯和稳定性很好的炔菊酯。研究这类非酯类化合物结构-活性关系,对于进一步阐明拟除虫菊酯的作用机制以及新拟除虫菊酯的研究开发都具有很重要的意义。

#### 7.4.1. 醚菊酯

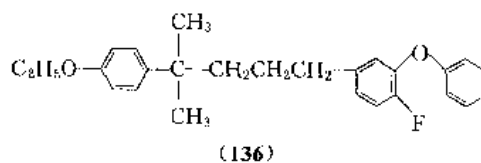
醚菊酯(ethofenprox) [80344-07-1] (135), 2-(4-乙氧苯基)-2-甲基丙基-3-苯氧基苄基醚,1982年由日本Mitsui Toatsu Chemicals Inc. 开发<sup>[95]</sup>,1987年在日本注册,现在日本已登记生产。



纯品为白色结晶,熔点36.4~37.5℃;沸点208℃(7.2×10<sup>-2</sup>Pa)。易溶于有机溶剂,不溶于水(0.0001mg/L)。 $LD_{50}$ ≥42880mg/kg,对水生生物低毒,可较安全地使用于水田,并对鸟类、捕食性天敌低毒,杀虫活性较高而且作用较快,具有触杀和胃毒作用,对鳞翅目、半翅目、鞘翅目、双翅目、直翅目和等翅目害虫有高效。可用于水稻害虫(如稻飞虱、稻苞虫、稻小潜叶水蝇、稻纵卷叶螟)的防治。

#### 7.4.2. 炔菊酯

炔菊酯(MTI-800) [89764-44-3] (136), 2-甲基-2-(4-乙氧基苯基)-5-(4-氟-3-苯氧基苯基)戊烷,是日本Mitsui Toatsu Chemicals Inc. 继醚菊酯后研制开发的品种<sup>[96]</sup>,1983年即有市售。



该品系淡黄色粘稠液,不溶于水,能溶于多种有机溶剂。对光和热稳定,在碱性介质中也稳定。它的杀虫活性

比醚菊酯高。害虫对它产生抗性的周期也较长。它的鱼毒比醚菊酯大。

## 7.5. 合成

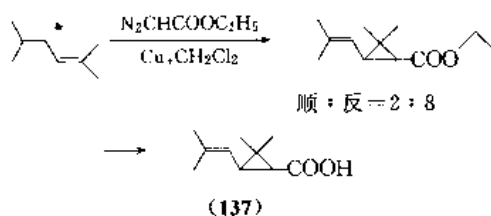
拟除虫菊酯的合成包括酸、醇和酯的合成 3 部分,其中酸部分的合成是拟除虫菊酯合成的核心部分。

### 7.5.1. 酸部分的合成

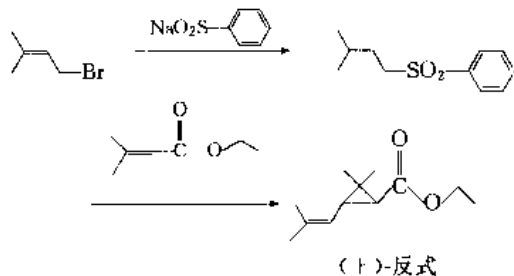
合成拟除虫菊酯的酸,主要为菊酸、DV 酸和取代苯基异戊酸。

(1) 菊酸 以丙烯菊酯、胺菊酯为代表的一些拟除虫菊酯,其酸部分是 2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸,简称菊酸,又称第一菊酸(137),它的合成有下述几种方法。

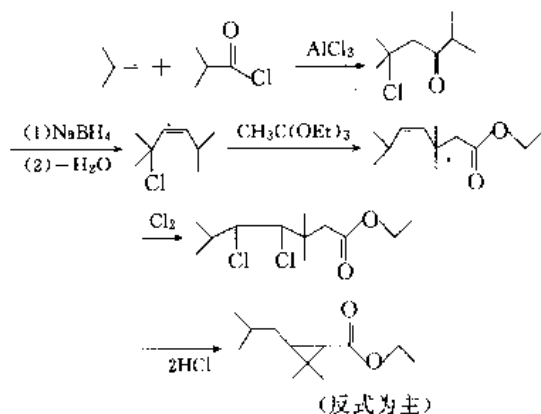
a. 重氮乙酸乙酯法<sup>[97]</sup> 以 2,5-二甲基-2,4-己二烯为原料,利用重氮乙酸乙酯进行卡宾加成反应制备。



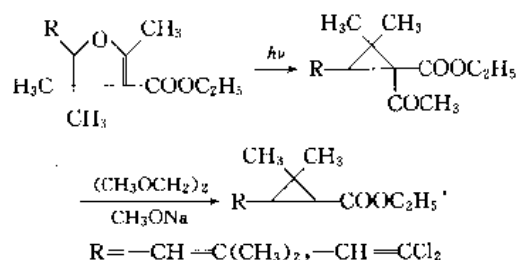
b. Martel 法<sup>[38]</sup> 以溴代异戊烯为原料与苯亚磺酸钠反应制取。



c. 原乙酸酯法 以异丁烯、异丁酰氯、原乙酸酯为原料制备<sup>[99]</sup>。

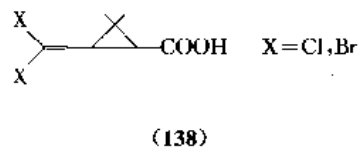


d. 缩环法<sup>[100]</sup> 利用环缩小反应制取,例如利用二氢呋喃衍生物在光照下生成菊酸衍生物。

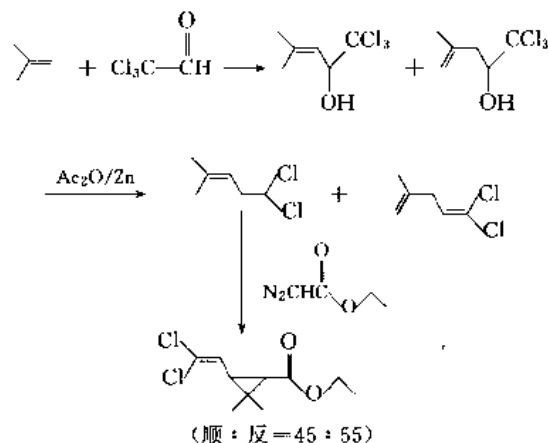


工业生产菊酸,主要采方法 a 和 b。

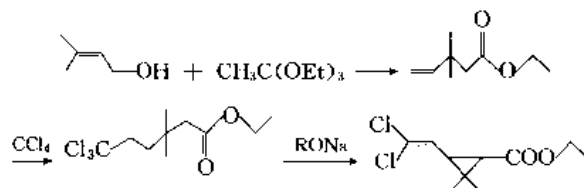
(2) DV 酸 DV 酸(138)指二卤代菊酸,是制备以氯菊酯、溴氯菊酯等为代表的拟除虫菊酯的中间体,其中最主要的是二氯代菊酸和二溴代菊酸,其合成方法有下述几种。



a. Farkas 法 以异丁烯和三氯乙醛为原料,得到的烯再用重氮乙酸乙酯卡宾加成得到 DV 酸<sup>[101]</sup>。

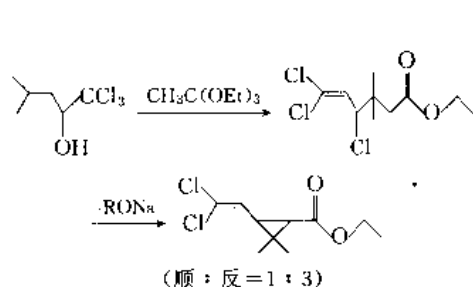


b. 相模法 以异戊烯醇与原乙酸酯为原料进行 Claisen 重排后,再与四氯化碳反应,经数步反应制备<sup>[102]</sup>。

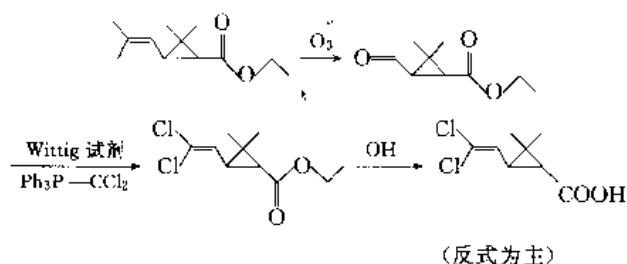


c. 相模-库拉苯法 是前述两个方法的结合,以异丁烯、三氯乙醛为原料,经催化异构后,再与原乙酸酯缩

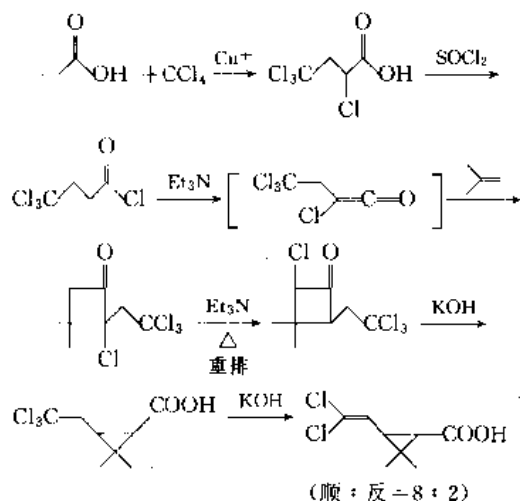
合,经处理后制备 DV 酸<sup>[103]</sup>。



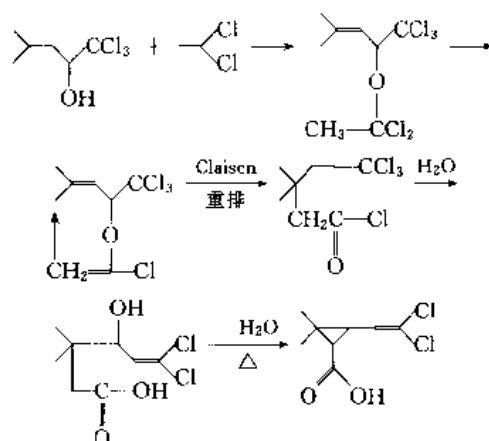
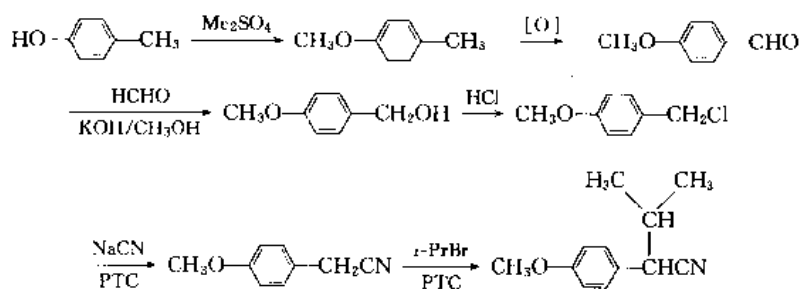
d. NRDC 法 以第一系列菊酸为原料,经臭氧化而得到醛酸衍生物,然后通过 Wittig 反应制备<sup>[104]</sup>。



e. 环丁酮法 以合成取代环丁酮起始,再通过环缩小法合成<sup>[105]</sup>。

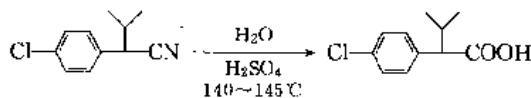
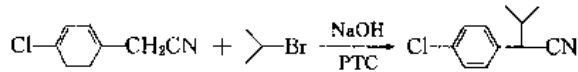
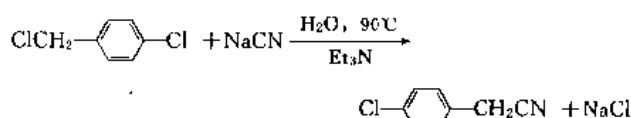
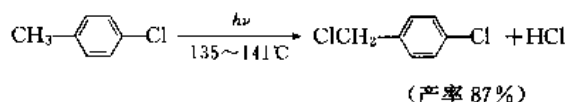


f. 偏二氯乙烯法 以偏二氯乙烯和 1,1,1-三氯-2-羟基-4-甲基戊烯为原料,经由二氯丁内酯制备合成<sup>[106]</sup>。

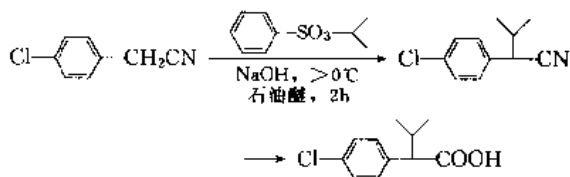


(3) 取代苯基异戊酸 该系列的酸是合成氰戊菊酯和氯氰菊酯等的中间体,现以氰戊菊酸和氯氰菊酸为例,介绍其合成方法。

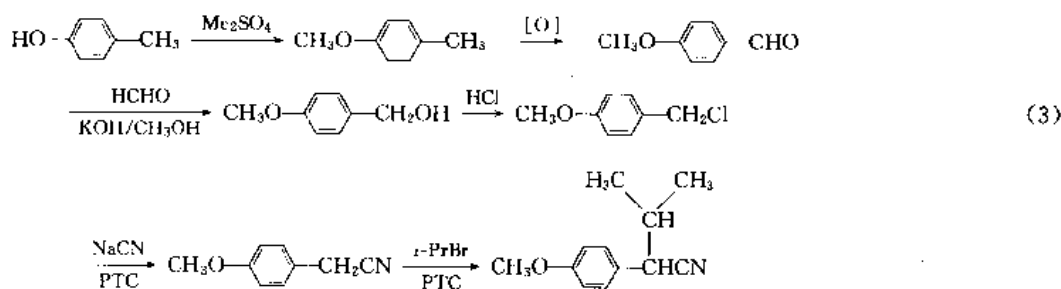
a. 氰戊菊酸 以对氯甲苯为原料,通过下述反应合成<sup>[107]</sup>。



或

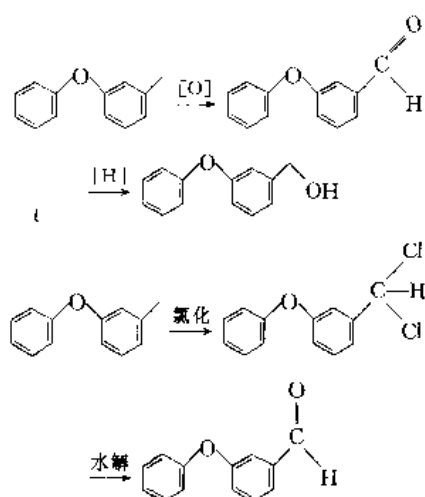


b. 氯氰菊酸 以对甲酚为原料通过下述反应合成<sup>[108]</sup>, 见式 (3)、式 (4)。





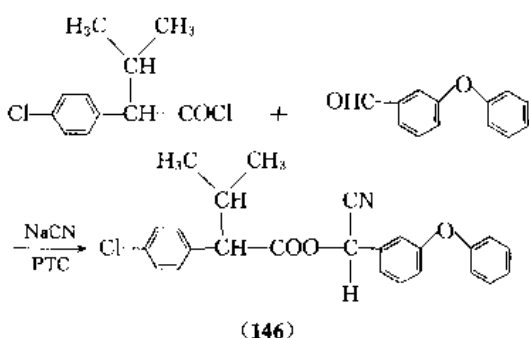
(2) 间苯氧基苯甲醛和间苯氧基苯甲醇 这两个中间体可用下列反应制取<sup>[110]</sup>。



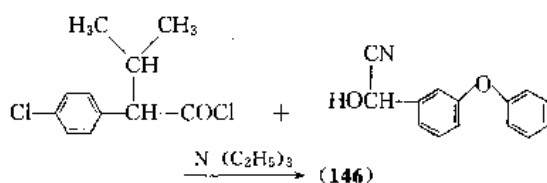
### 7.5.3. 酯的合成

拟除虫菊酯一般都是先将菊酸部分制成相应的酰氯,然后再与醇或其他类似化合物反应。现以氰戊菊酯为例,其合成方法如下<sup>[111]</sup>。

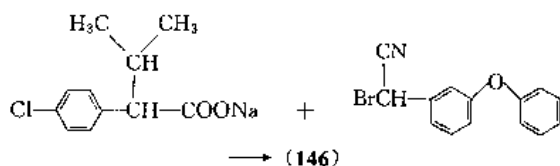
#### (1) 酰氯-醚醛法



#### (2) 酰氯-氰醇法



#### (3) 钠盐-卤化氰苯法



## 7.6. 作用机制

拟除虫菊酯是速效性杀虫剂。昆虫中毒后发生痉挛,

击倒,继之麻痹、直至死亡。是典型的神经毒剂。它破坏神经系统,并作用于某些其他组织器官,引起一系列的组织病变和生理生化异变。其作用机制目前已有 3 种学说。

(1) 钠离子通道学说 这个学说认为它与滴滴涕的作用机制非常相似,都是对神经轴突膜起作用,改变了轴突膜上 Na<sup>+</sup> 的通透性,使 Na<sup>+</sup> 通道长期开放,Na<sup>+</sup> 不断透过,即膜渗透性得到改变。

(2) G. B. Clements 和 C. N. May 学说与 M. G. Burt 和 T. M. Goodchild 学说 这两种学说都认为除虫菊酯使昆虫神经系统受到损害、破坏而致死,前者强调作用于周围神经系统,后者则强调作用于中枢神经系统。神经系统的组织病理变化大致有:神经纤维束的分裂与溶解;大神经细胞中出现气泡和其他细胞的解体。也还发现中毒昆虫的细胞核内染色体发生集结,核膜破裂解体,产生神经毒素——酰胺,使 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup>-ATP 酶被受到抑制,以及膜电位发生变化。

因此拟除虫菊酯的作用机制主要是对神经系统的作用,但也不能排除它对其他组织器官的作用。

## 8. 特异性杀虫剂

特异性杀虫剂是一些对昆虫非中毒性的化合物,它们通过干扰昆虫的生长、发育或繁殖的过程,或影响昆虫的行为、习性达到防治害虫的目的。特异性杀虫剂的选择性强,往往对一种或数种昆虫有效,而对其他昆虫的影响甚小或无影响,不影响生态环境。传统的杀虫剂则是通过药剂的中毒作用,“杀”死害虫个体,达到避免害虫的危害。传统杀虫剂的选择性差,大量地施用,在杀死靶害虫的同时,往往也杀伤了非靶标的天敌等有益生物,破坏了生态环境。

在环境保护意识日益增强的情况下,非杀生性农药受到了各方面的青睐。《美国化学文摘》从 1982 年第 96 卷起将第 5 节内容的标题从“农用化学品 (agrochemicals)”改为“农用生物调节剂 (agrochemical bioregulators)”;表明了农药从“杀”到“调节”这一观念改变所受到的重视。

特异性杀虫剂可分为保幼激素类似物、昆虫几丁质合成抑制剂、绝育剂、诱致剂、驱避剂和拒食剂 6 类,前 3 类的作用是干扰昆虫的生长发育,后 3 类则为影响昆虫的行为。在这 6 类中发展得最快的是昆虫几丁质合成抑制剂,诱致剂与保幼激素类似物亦已进入实用。

### 8.1. 保幼激素类似物

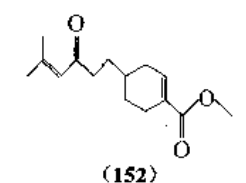
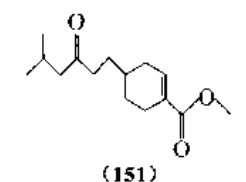
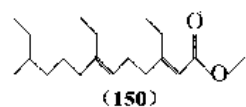
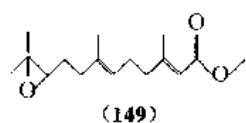
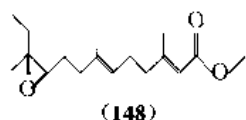
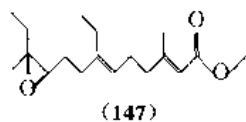
#### 8.1.1. 昆虫激素

昆虫体内腺体分泌的激素(又称昆虫内激素)对昆虫的生长、发育起着重要的作用。昆虫内激素有 3 类。

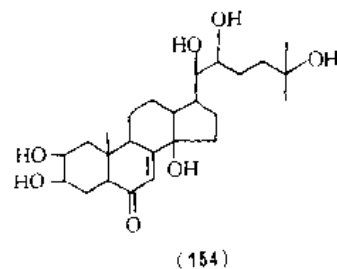
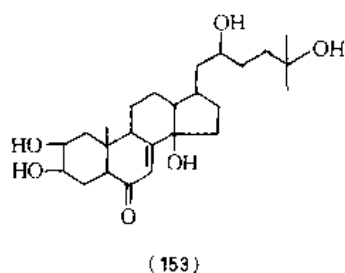
8.1.1.1. 保幼激素 保幼激素 (juvenile hor-



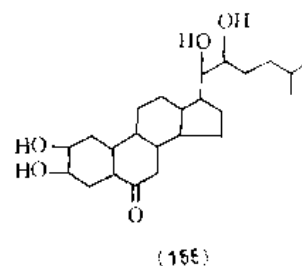
mones, JH) 是昆虫咽侧体分泌的物质, 其功能是使昆虫保持幼虫状态。1956年 C. M. Willams 从天蚕雌虫腹部提取到具有 JH 功能的物质<sup>[112]</sup>, 70 年代前后 JH<sub>1</sub> (147)、JH<sub>2</sub> (148) 和 JH<sub>3</sub> (149) 相继被分离得到并确定了化学结构。1980 年分离到第 4 种 JH 称 JH<sub>4</sub> (150)。在植物体内亦存在具有 JH 功能的化合物, 例如保幼生物酮 (juvabinone) (151) 和去氢保幼生物酮 (dehydrojuvabinone) (152) 就是从树胶冷杉树干中得到的。



8.1.1.2. 蜕皮激素 蜕皮激素 (molting hormones, MH) 是昆虫前胸腺分泌的物质, 其功能是促使昆虫脱皮。1954 年 A. Butenandt 和 P. Karlson<sup>[113]</sup> 从死蚕蛹中分离到一个具有 MH 功能的晶体, 1956 年 R. Huber 等确定了它的化学结构, 称之为  $\alpha$ -蜕皮激素 ( $\alpha$ -ecdysone) (153)<sup>[114]</sup>。Butenandt 等还得到了另一种与  $\alpha$ -蜕皮激素结构相似的物质, 称  $\beta$ -蜕皮激素 ( $\beta$ -ecdysone) (154)。



$\beta$ -蜕皮激素是多数昆虫真正的 MH, 而  $\alpha$ -蜕皮激素则是  $\beta$ -体的前体, 它们均是甾族化合物。MH 不仅存在于昆虫体内, 甲壳动物和植物体内亦有 MH 功能的化合物存在。例如, 松甾酮 A (ponasterone A) [13408-56-5] (155) 是从 *Podocarpus naki* 中得到的。



8.1.1.3. 脑激素 脑激素 (brain hormones, BH), 存在于昆虫的脑细胞中, 其功能是活化前胸腺和咽侧体, 促使 MH 和 JH 的分泌。

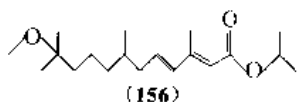
昆虫为变态生物, 其生长发育过程中包括数次幼虫-幼虫蜕皮和幼虫-蛹、蛹-成虫各一次蜕皮。这种变态是在 BH 的控制及 JH 和 MH 的协同作用下完成的。MH 的存在引起蜕皮, 蜕皮之后的特征与 JH 有关, 有 JH 存在为幼虫-幼虫蜕皮, 无 JH 存在则为幼虫-蛹蜕皮或蛹-成虫蜕皮。若人为地施 JH 或 MH 于虫体, 打乱其体内的激素平衡, 将引起昆虫发育变态的混乱, 达到防治的目的。用 JH 处理可形成无生命力的超龄幼虫、半幼-半蛹中间型或半蛹-半成虫中间型。用 MH 处理能促使未成熟的昆虫过早蜕皮, 影响卵发育、胚胎发生等。

BH 为多肽或蛋白质, 分子量较大, 难以穿透昆虫的表皮, 且化学结构尚不详。MH 为甾族化合物, 结构较复杂, 合成不易, 且甾族化合物对哺乳动物亦有激素作用, 故它们都尚未进入实用。目前仅 JH 已进入实用阶段。

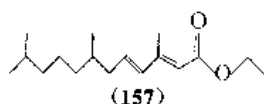
### 8.1.2. 保幼激素类似物

保幼激素类似物 (juvenoids) 为化学合成的具有 JH 功能的化合物。昆虫体内存在的 JH 数量甚微, 难以作为药源提供实用。在它们的化学结构确定之后, 采用化学合成、筛选、进行结构-活性关系研究, 得到了许多具有 JH 功能的化合物。目前已出现了一些在化学稳定性、生物活性及选择性方面优于天然 JH 的化合物, 已经商品化市售的有下面几种。

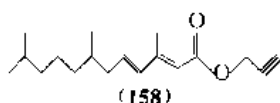
8.1.2.1. 烯虫酯<sup>[115]</sup> 烯虫酯 (methoprene) [40596-69-08] (156), *E, E*-3, 7, 11-三甲基-11-甲氧基-十二碳-2, 4-二烯酸异丙基酯, 商品名 Altosid。沸点 100℃ (7Pa), LD<sub>50</sub>>34600mg/kg。对蚊、蝇有效。在蚊幼虫期施药子孓能正常生长、化蛹, 但在形成成虫前死亡。它对埃及伊蚊的活性比 JH<sub>I</sub> 大 1000 多倍, 对家蝇的活性亦大于 JH<sub>I</sub>。



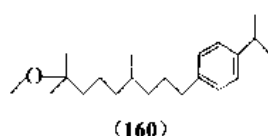
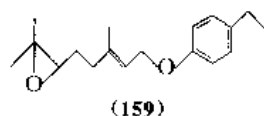
8.1.2.2. 蒙丘一 蒙五二二 (hydroprene) [41096-46-2] (157), *E, E*-3, 7, 11-三甲基-十二碳-2, 4-二烯酸乙酯, 商品名 Altozar。沸点 95℃ (5Pa), LD<sub>50</sub>>5000mg/kg。对双翅目及鞘翅目的一些害虫有效, 对埃及伊蚊的活性为 JH<sub>I</sub> 的 4 倍。



8.1.2.3. 蒙七七七 蒙七七七 (kinoprene) (158), *E, E*-3, 7, 11-三甲基-十二碳-2, 4-二烯酸炔丙酯, 商品名 Enstar。沸点 115~116℃ (5Pa), LD<sub>50</sub>为 4900mg/kg。只对同翅目昆虫有效。



另外还有一些试验性的品种, 如抗幼烯 (R-20458) [37571-83-8] (159), 对蚊、蝇、黄粉蚧等有效, 对埃及伊蚊和家蝇的活性均大于 JH<sub>I</sub>; 化合物 (160) (AI 336206) 对家蝇、秋家蝇 (*Musca autumnali*)、厩螫蝇 (*Stomoxys calcitrans*) 和骚扰角蝇 (*Haematobia irritans*) 均有较高活性。它比烯虫酯更为稳定, 对蚊类的活性优于烯虫酯, 对蚂蚁亦有效。

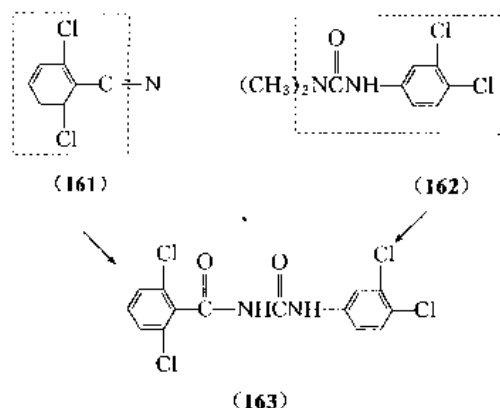


保幼激素类似物对害虫的活性高, 例如烯虫酯在水稻田中施 75~300g/hm<sup>2</sup>, 蚊幼虫虽能正常发育、化蛹, 但蛹不能羽化, 防治效果近 100%。对哺乳动物的活性低, 对环境的影响小, 对不同种的昆虫反应差异大是其优点, 但不能用于防治幼虫期为害的害虫。

## 8.2. 昆虫几丁质合成抑制剂

昆虫几丁质合成抑制剂是一类具有抑制昆虫几丁质合成功能的化合物。昆虫的外表皮是几丁质构成的, 当几丁质的形成受到抑制时, 幼虫在蜕皮后就不能形成新的表皮, 变态受阻, 形成畸形或死亡。

70 年代初, 荷兰 J. J. Van Daalen 等<sup>[116]</sup>在合成新除草剂化合物时, 企图将敌草腈 (dichlobenil) (161) 和敌草隆 (diuron) (162) 的结构结合起来, 得到新的除草剂。



在生物筛选试验中发现, 得到的苯甲酰脲类化合物 Du-19111 (163) 无除草活性, 但对昆虫表现出抑制昆虫几丁质合成的作用。这一意外的发现, 导致人们对苯甲酰脲类化合物研究开发的兴趣, 开拓了昆虫几丁质合成抑制剂的新领域。

目前商品化的昆虫几丁质合成抑制剂已有 10 余个品种, 多为 2,6-二氟苯甲酰脲的衍生物 (见表 18), 其中除虫脲是最早面市的品种 (1975 年)<sup>[117]</sup>。

氯代苯甲酰脲类衍生物中亦有多种抑制几丁质合成的化合物, 但商品化的品种不多 (见表 19), 灭幼脲是中国商品化的一个品种。

苯甲酰脲类化合物可以用异氰酸苯甲酰基酯与苯胺, 或异氰酸苯酯与苯甲酰胺作用来制取, 例如:

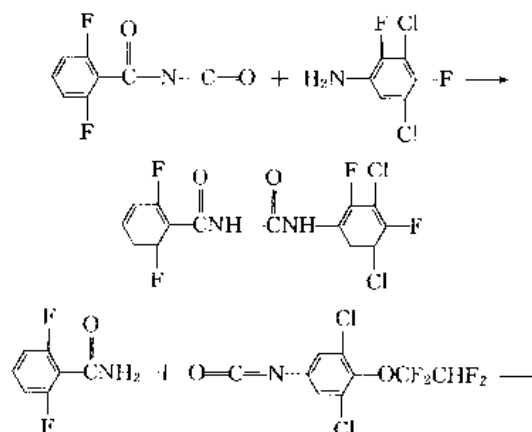
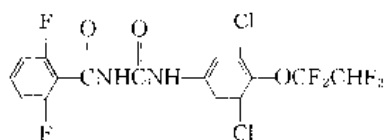


表 18 2,6-二氟苯甲酰胺类品种

| $  \begin{array}{c}  \text{F} \quad \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \quad    \\  \text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2 - \text{C} - \text{NHCNH} - \text{Ar}  \end{array}  $ |                    |                                    |    |                           |                                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------------------|----|---------------------------|-------------------------------------|
| 通用名                                                                                                                                                                          | 商品名                | CAS 登录号                            | Ar | LD <sub>50</sub><br>mg/kg | 用途                                  |
| 除虫脲<br>diflubenzuron                                                                                                                                                         | Dimilin            | [35367-38-5]                       |    | >4640                     | 对鳞翅目害虫有特效并可防治鞘翅目、双翅目害虫              |
| 氟幼脲<br>penfluron                                                                                                                                                             | Penfluron          |                                    |    |                           | 防治蚊、蝇、螨等有效                          |
| 伏虫脲<br>reflubenzuron                                                                                                                                                         | Nomolt             | [83121-18-0]                       |    | >5000                     | 对多种鳞翅目、双翅目害虫活性较高,对蚜虫、飞虱、叶蝉无效        |
| 氟铃脲<br>hexaflumuron                                                                                                                                                          | Consult, Truento   | [86479-06-3]                       |    | >5000                     | 对多种棉铃虫属害虫有效                         |
| 氟螨脲<br>flucycloxuron                                                                                                                                                         | Andalin            | E 式[94050-52-9]<br>Z 式[94050-53-0] |    | >5000                     | 防治瘿螨、全爪螨及大豆夜蛾、苹果蠹蛾等                 |
| 定虫脲<br>chlorfluazuron                                                                                                                                                        | Atabron<br>Jupiter | [71422-67-8]                       |    | >8500                     | 对多种蔬菜、棉花、果树害虫有效,如小菜蛾、棉铃虫、桃子食心虫、茶毛虫等 |
| 氟虫脲<br>flufenoxuron                                                                                                                                                          | Cascade            | [101463-69-8]                      |    | >3000                     | 用于棉花、果树、蔬菜上防治鳞翅类及昆虫                 |

表 19 其他昆虫几丁质合成抑制剂品种

| 通用名                | 商品名     | CAS 登录号      | 结 构 式 | LD <sub>50</sub><br>mg/kg | 用途                           |
|--------------------|---------|--------------|-------|---------------------------|------------------------------|
| 灭幼脲                |         |              |       | >2000                     | 防治粘虫、松毛虫、小菜蛾、菜青虫、柑桔全爪螨等害虫    |
| 杀虫脲<br>triflumuron | Alystin | [64628-44-0] |       | >5000                     | 防治粘虫、棉铃虫、象甲、蚊子等鳞翅目、鞘翅目、双翅目害虫 |
| 儿嘧啶<br>L 1215      |         |              |       |                           | 用于防治卫生害虫,对甜菜夜蛾等鳞翅目害虫亦有效      |
| 噻嗪酮<br>buprofezin  | Applaud | [69327-76-0] |       | 2198                      | 对飞虱、叶蝉、粉虱及介壳虫类害虫的药效甚好        |
| 灭虫啉<br>PH 6041     |         | [50799-78-5] |       |                           | 对多种贮藏害虫有良好防治效果,如谷象、米象等       |



除了苯甲酰胺类化合物之外, 脲类化合物和苯甲酰胺类化合物中亦出现了一些具有抑制昆虫几丁质合成的化合物, 如灭虫唑、噻嗪酮<sup>[118]</sup>和几噻唑 (见表 19)。噻嗪酮近几年在中国水稻害虫的综合防治中发挥了重要的作用。

从实用角度来说, 昆虫几丁质合成抑制剂的作用缓慢, 施药之后, 害虫不能立即死亡, 是其美中之不足。

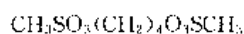
### 8.3. 绝育剂

绝育剂 (chemosterilants) 为具有引起昆虫绝育功能的化学物质。它们抑制精子 (卵) 的产生或导致精子 (卵) 死亡而达到使昆虫绝育的目的, 或者通过对精子 (卵) 的遗传物质造成伤害, 使下代昆虫不能正常发育。

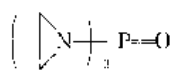
1938 年 E. F. Knipling<sup>[119]</sup> 提出利用绝育可能更迅速地控制昆虫口数的构思。40 年代美国开始昆虫化学绝育剂的研究, 1948 年 E. D. Goldsmith 首次报道氨甲蝶呤 (amethopterin) 的绝育作用<sup>[120]</sup>。目前已知具有昆虫绝育功能的化合物已逾千种, 按其作用可分为 3 类。

#### 8.3.1. 烷基化试剂

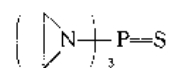
属于此类的化合物最多, 如: 丁二醇 1,4-二甲磺酸酯 (busalphan) (164); 绝育磷 (tepa) [57-39-6] (165), 熔点 45℃, LD<sub>50</sub> 37mg/kg; 硫绝育磷 (thiotapa) [52-24-4] (166), 熔点 51.5℃, LD<sub>50</sub> 46mg/kg; 环磷氮丙啶 (apholate) [52-46-0] (167), 熔点 155℃, LD<sub>50</sub> 98mg/kg。它们都是烷基化试剂, 与蛋白质起烷基化作用。



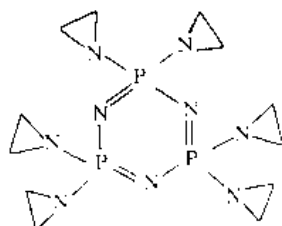
(164)



(165)



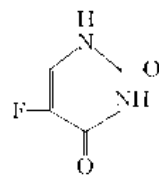
(166)



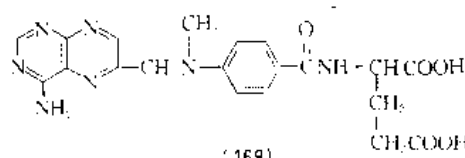
(167)

#### 8.3.2. 抗代谢物

抗代谢物如 5-氟尿嘧啶 (5-fluorouracil) [51-21-8] (168)、氨甲蝶呤 [59-05-2] (169) 等。



(168)

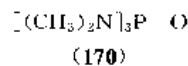


(169)

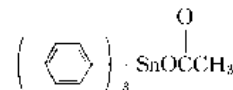
它们是天然代谢物的模拟化合物, 在生化过程中代替了前者, 如 5-氟尿嘧啶代替 RNA 中的尿嘧啶, 导致正常的生化过程受抑制或改变。

#### 8.3.3. 其他绝育剂

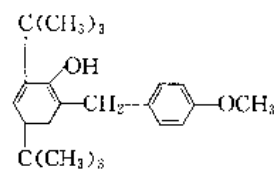
其他绝育剂包括各种绝育作用不同于前两类的化合物, 如六甲基磷酰三胺 (hempa) [680-31-9] (170)、熔点 7.2℃, LD<sub>50</sub> 为 2600mg/kg; 醋酸三苯基锡 (171), 它对雄性昆虫的绝育作用可能是缓慢地杀死精子; 2,4-二叔丁基-6-(对甲氧基苯基甲基)苯酚 (172), 它以 0.025% 的浓度喂家蝇, 便能导致绝育。其绝育作用可能是先氧化成醌型化合物, 后者再与细胞中的组分发生亲核加成参与繁殖过程的。



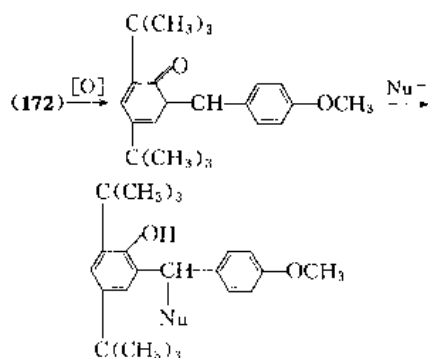
(170)



(171)



(172)



与传统的杀虫剂相比,绝育剂的优点是能控制更多的虫口繁殖。例如,用杀虫剂杀死 50% 的个体,只能控制 50% 虫口的繁殖,而绝育剂使 50% 的个体绝育时,由于绝育后的雌(雄)虫与未绝育的雄(雌)虫还可以交配,但不育,可以达到 75% 的个体不育。现有的绝育剂往往伴有引起哺乳动物致畸、致癌、致突变的副作用,因此限制了它们的广泛使用。

目前,绝育剂仅限于处理饲养的种群,然后释放绝育的成虫,或者将绝育剂与诱致剂混合,放在一定的场所,诱集害虫使其绝育。

#### 8.4. 诱致剂

诱致剂(attractants)是一类药剂,将其置于某处,能引起一定距离外的昆虫反应,并向该地运动、聚集。诱致剂按其引诱功能,分为食物诱致剂、产卵诱致剂和性诱致剂三类,其中性诱致剂应用最为广泛。

在日常生活中,人们早就认识到诱致昆虫的现象并加以利用。例如腐烂的食物对家蝇有诱致作用,中国清代蒲松龄著的《农桑经》中已有用煮熟的谷子拌亚砷酸诱杀地下害虫的记载。

雌性的成虫在交尾时期分泌一种性引诱物质,引诱远方的雄虫飞往交配,例如雌舞毒蛾能引诱数里之外的雄蛾。1959 年 A. Butenandt 等<sup>[121]</sup>从 50 万头雌蚕蛾体中分离到蚕蛾醇(bombykol),证实它具有极高的性引诱活性。将  $10^{-2}\mu\text{g}$  的蚕蛾醇溶于 1ml 的石油醚中,以玻璃棒的尖端蘸此溶液,附于玻璃棒上极微量的蚕蛾醇足以使 60 头雄虫中的 30 头兴奋、振羽起舞。

从昆虫体内得到的性引诱物质称之为性信息素。Butenandt 等的工作奠定了性信息素研究的基础,目前已从 300 余种昆虫中分离到了性信息素。昆虫体内存在的性信息素数量太少,不可能作为商品农药的来源,用化学方法合成的性信息素或其模拟的类似物称为性诱致剂。人工合成的具有性引诱功能的化合物已超过数百种,据报道商品化的性诱致剂已超过 60 余种,中国已经生产应用的约 10 余种。表 20 中所列的是部分已经应用的性诱致剂。

性诱致剂具有下述的特点:选择性强,对天敌无影响,一种性诱致剂往往只能引诱一种昆虫;活性高,用量少,用于虫情测报,用药量约为  $0.1\text{g}/\text{hm}^2$ ;对哺乳动物的毒性极低,例如棉红铃虫性诱致剂的  $\text{LD}_{50}$  为  $15\text{g}/\text{kg}$ 。此外,从表 20 中可以看到,它们往往是多组分的混合物,各组分之间有一定的比例,方能表现最佳的引诱效果;活性物质的分子中均拥有  $\text{C}=\text{C}$  双键,有的还有手征性碳原子,因此存在立体异构体,各异构体的活性是不同的,所以表 20 中的化合物均注明了顺或反式。舞毒蛾性诱致剂分子中有 2 个手征性碳原子,有 4 种立体异构体。

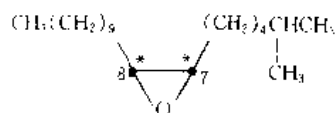


表 20 一些性诱致剂

| 化学名称                | 化学结构式 | 用途        |
|---------------------|-------|-----------|
| 乙酸十六碳-顺-7-顺-11-二烯基酯 |       | 棉红铃虫性诱致剂  |
| 乙酸十六碳-顺-7-反-11-二烯基酯 |       |           |
| (1:1)               |       |           |
| 十六碳顺-9-烯醛           |       | 棉铃虫性诱致剂   |
| 十六碳顺-11-烯醛          |       |           |
| 十二碳顺-5-反-7-二烯醇      |       | 马尾松毛虫性诱致剂 |
| 乙酸十二碳-顺-5-反-7-二烯基酯  |       |           |
| 丙酸十二碳-顺-5-反-7-二烯基酯  |       |           |
| 十八碳反-3-顺-13-二烯醇     |       | 白杨透翅蛾性诱致剂 |
| 十二碳顺-8-烯醇           |       | 梨小食心虫性诱致剂 |
| 乙酸十二碳-顺-8-烯基酯       |       |           |
| 乙酸十二碳-反-8-烯基酯       |       |           |
| 十二碳醇                |       |           |
| 11-氧-十二碳顺-7-烯       |       | 桃小食心虫性诱致剂 |
| 十六碳-顺-11-烯醛         |       | 小菜蛾性诱致剂   |
| 乙酸十六碳-顺-11-烯基酯      |       |           |
| (2:3)               |       |           |

续表

| 化学名称                    | 化学结构式 | 用途                    |
|-------------------------|-------|-----------------------|
| 乙酸十四<br>碳-顺-12-烯<br>基酯  |       | 亚洲<br>玉米螟<br>性诱致<br>剂 |
| 乙酸十四<br>碳-反-12-烯<br>基酯  |       |                       |
| 十二碳 反<br>8-反-10-二烯<br>醇 |       | 苹果<br>蠹蛾性<br>诱致剂      |
| 乙酸十四<br>碳-顺-11-烯<br>基酯  |       | 茶小<br>卷叶蛾<br>性诱致<br>剂 |
| 乙酸十四<br>碳-顺-9-烯基<br>酯   |       |                       |

其中 7-*R*, 8-*S* 体的活性最大, 而 7-*S*, 8-*R* 体则无活性。引诱活性的立体专化性, 给性诱致剂的合成带来了一定的困难。

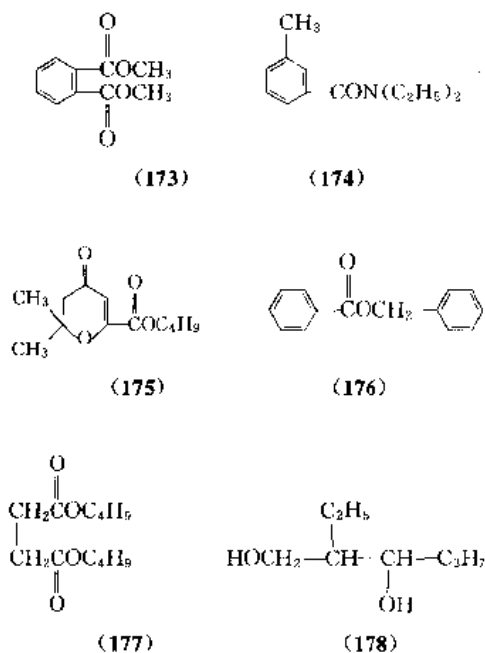
目前性诱致剂主要用于虫情预测预报, 亦可用于田间大量捕杀害虫, 或田间施用使害虫失去求偶方向, 干扰交配, 达到防治目的。

### 8.5. 驱避剂

驱避剂 (repellents) 是一些对昆虫具有特殊气味的物质, 昆虫嗅到后感到不愉快而避开, 又称忌避剂。驱避剂主要用于防治卫生害虫, 在家畜害虫的防治中亦有应用。

早期使用的驱避剂多为植物来源的香精油, 如雄刈萱油、熏衣草油、香草油等, 现代使用的则为人工合成的化合物, 例如: 邻苯二甲酸二甲酯 [131-11-3] (173), 沸点 282~285℃, LD<sub>50</sub> 为 6900mg/kg, 用于驱除蚊、蝇, 对虱无效; *N,N*-二乙基-邻甲基苯甲酰胺 (deet) [134-62-3] (174), 沸点 111℃ (133Pa), LD<sub>50</sub> 约 2000mg/kg, 广谱驱避剂, 对多种卫生昆虫有驱避作用, 主要用于驱蚊; 驱虫酮 (butopyronoxyl) [532-34-3] (175), 化学名 3, 4-二氢-2, 2-二甲基-4-氧-2*H*-吡喃-6-羧酸丁酯, LD<sub>50</sub> 为 7540mg/kg, 用于驱避吸血昆虫; 苯甲酸苄酯 [120-51-4] (176), 沸点 323~324℃, LD<sub>50</sub> 为 1700mg/kg, 用于处理衣物, 驱除恙螨 (chiggers); 丁二酸二丁酯 [141-03-7] (177), 沸点 108℃ (533Pa), LD<sub>50</sub> 为 8000mg/kg, 用于驱牛蝇; 2-乙基-1, 3-己二醇 [94-96-2] (178), 沸点 244℃, LD<sub>50</sub> 为

2400mg/kg, 用于驱避蚊、蝇等多种昆虫。



驱避剂可加工成气雾剂、油剂、膏剂等制剂使用, 直接用于皮肤的膏剂不能对皮肤有刺激等不良的副作用, 驱避作用的时间应有 6h 以上。供处理衣物 (衣服、面罩等) 用的制剂应维持 1 周以上的驱避时间。由于不同种的昆虫对驱避剂的反应不同, 为了取得较好的驱虫效果, 驱避剂通常是混合使用的。现介绍二种配方。

- |                  |         |
|------------------|---------|
| (1) 邻苯二甲酸二甲酯     | 3 (重量比) |
| 驱虫酮              | 1       |
| 2-乙基-1, 3-己二醇    | 1       |
| (2) 苯甲酸苄酯        | 3       |
| <i>N</i> -丁基乙酰苯胺 | 3       |
| 2-乙基-1, 3-己二醇    | 3       |
| 吐温 80 (Tween 80) | 1       |

配方 (2) 是美国军队用于处理衣物的制剂 M-1960 的配方, 用于驱避蚊、跳蚤、恙螨、蜱等卫生害虫。

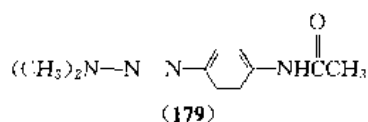
### 8.6. 拒食剂

拒食剂 (antifeedants) 是引起昆虫不食的化学物质, 在拒食剂存在下, 害虫虽停留在植株上, 但宁愿饿死亦不取食植物。拒食剂使昆虫拒食的原因尚不详, 有谓药剂的气味抵消了植物引诱昆虫食欲的信号。

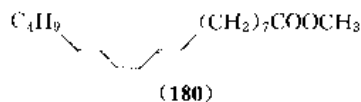
拒食剂对不同种的昆虫影响不同, 选择性较强, 它的使用不会对生态环境产生不利的影响, 因而受到各方面的重视。

1963 年, D. P. Jr. Wright 研究了二氯烯类化合物的拒食作用<sup>[122]</sup>, 其中活性最大的化合物 [1933-50-0]

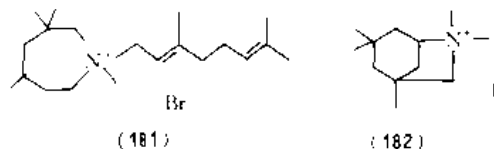
(179), 成为第一种商品拒食剂, 它对粘虫、墨西哥豆甲幼虫有拒食作用, 但对蚜虫、螨无效。



$\alpha$ -桐酸甲酯 (180) 是另一种商品化的拒食剂, 商品名 Bollex, 对棉铃象甲有效,  $LD_{50}$  为 5000mg/kg。

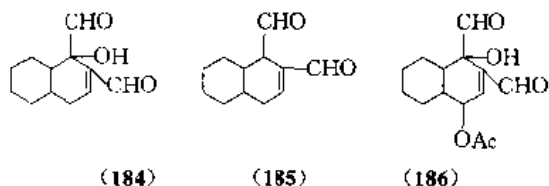
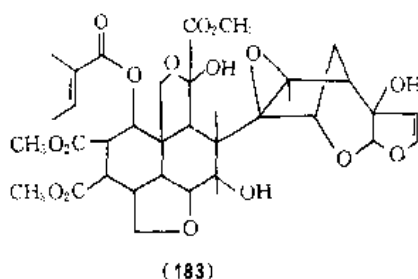


60年代有报道称三苯基氢氧化锡及其醋酸酯对昆虫有拒食作用, 1981年 Y. M. Darwish 等<sup>[123]</sup>报道了季铵盐类化合物对马铃薯甲虫的拒食作用, 其中化合物 (181)、(182) 的活性最大。



昆虫喜食某种植物, 而不食另一些植物, 这种食性上的差别, 使人想到在不为昆虫喜食的植物中可能存在某种拒食的物质, 因此从植物中分离提取拒食物质已成为研究开发拒食剂的一条重要途径。近20余年来, 在这方面的研究是相当活跃的<sup>[124, 125]</sup>, 已从多种植物中得到了昆虫拒食物质。

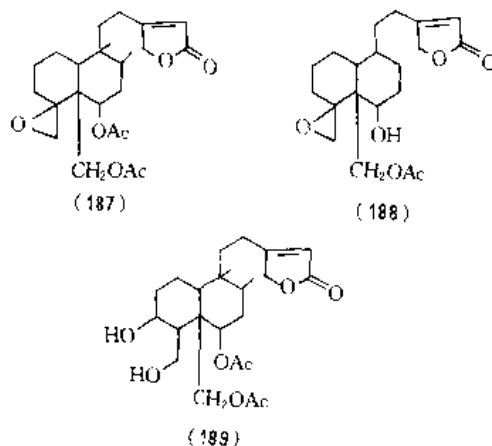
70年代初, 设在肯尼亚的国际昆虫生理生态中心, 开始从东非的植物中提取拒食剂的工作, 取得了显著的成绩, 得到了印楝素 (azadirachtin) (183)、warburganal (184)、polygodial (185) 和 ugandensidial (186) 等拒食的化合物。



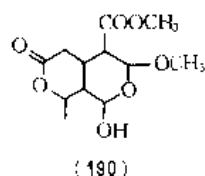
印楝素是从印楝属植物 *Azadirachta indica* 果实中得到, 对沙漠蝗虫拒食的有效剂量为 40 $\mu$ g/L, 对小菜蛾、

斜纹夜蛾、金龟子、舞毒蛾、玉米螟及贮粮害虫等亦有拒食作用。polygodial 是由东非白桂皮植物 *Warburgi stuhlmannii* 树皮中分离到的, warburganal 和 ugandensidial 是从 *W. ugandensis* 树皮中得到的, 它们对沙漠粘虫在 0.1mg/L 浓度下便表现拒食活性。

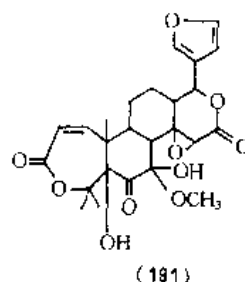
从筋骨草属植物 *Ajuga remota* 叶子中得到的 ajugarin I (187)、II (188) 和 III (189) 对沙漠蝗虫、沙漠粘虫均有强烈的拒食活性。



从木果楝属植物 *Xylocarpus molluscensis* 未成熟果实中得到的 xyломolin (190) 对沙漠粘虫有拒食活性。

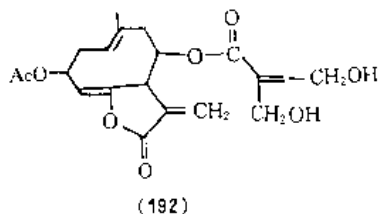


从牛筋果属植物 *Harrisonia abyssinia* 根皮中分离到的 harisonin (191) 在 20mg/L 浓度下对沙漠粘虫的拒食活性为 100%。



从菊科植物 *Schkuhrina pinnata* 中得到的 schkuhrin (192) 在 1~10mg/L 下, 对墨西哥瓢虫有强烈的拒食活性。

从这些例子中可以看到, 从植物中提取的天然昆虫拒食物质大都化学结构复杂, 有些虽然不算太复杂, 但分子中存在复杂的立体化学问题, 合成它们颇为不易, 但作



为新农药研究开发的先导化合物仍很有价值。如果资源充足,将含有拒食成分的果实或叶子收集起来,进行简单的加工,加以利用亦是可取的。

## 9. 熏蒸剂

熏蒸剂 (fumigants) 也称熏蒸杀虫剂,是一类气体或易于挥发的化合物,以气态分子通过呼吸器官进入昆虫体内,使害虫中毒死亡的药剂总称。有些熏蒸剂对植物病原菌、线虫和鼠类亦有防治作用。

利用熏蒸剂防治害虫已有百余年的历史,早在 1854 年法国便利用二硫化碳熏蒸杀虫。目前熏蒸剂已广泛地用于熏蒸仓库、苗木、土壤、车船运输工具及建筑物等方面,防治仓库害虫、栖息于土壤中的线虫及土传植物病原菌、卫生害虫、白蚁等。在外贸口岸检疫中,熏蒸也是一项重要的措施。

世界各国的贮粮,因贮粮害虫遭受的损失是普遍和严重的,如能有效地防治贮粮害虫,一般可减少 10% 贮粮的损失。熏蒸剂是防治贮粮害虫的重要手段之一。表 21 中所列的是一些熏蒸剂对几种贮粮害虫的  $LC_{50}$  值。

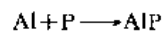
表 21 一些熏蒸剂对几种贮粮害虫的  
比较毒力  $LC_{50}$ , mg/L (25℃, 熏蒸 5h)

| 药剂名称 | 结构式            | CAS 登录号    | 沸点<br>℃ | 杂拟<br>谷盗 | 谷象  | 米象  |
|------|----------------|------------|---------|----------|-----|-----|
| 二硫化碳 | $CS_2$         | [75-15-0]  | 46      | 61       | 40  | 26  |
| 四氯化碳 | $CCl_4$        | [56-23-5]  | 76      | 185      | 360 | 160 |
| 氯化苦  | $CCl_3NO_2$    | [76-06-2]  | 112     | 4.6      | 5.0 | 2.0 |
| 甲酸乙酯 | $HCOOC_2H_5$   | [109-94-4] | 32      | 23.5     | 20  |     |
| 溴甲烷  | $CH_3Br$       | [74-83-9]  | 4       | 11.2     | 7.4 | 4.0 |
| 氢氰酸  | $HCN$          | [74-90-8]  | 26      | 0.6      | 5.8 |     |
| 环氧乙烷 |                | [75-21-8]  | 11      | 18       | 5.6 | 5.7 |
| 二氯乙烷 | $CH_2ClCH_2Cl$ | [107-06-2] | 84      | 37.5     | 138 | 31  |
| 三氯乙烯 | $ClCH=CCl_2$   | [79-01-6]  | 87      | 168      | 335 | 196 |

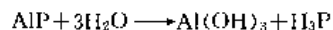
熏蒸剂的品种发展较为缓慢,氯化苦、溴甲烷等早期使用的品种,目前仍在广泛使用。

### 9.1. 磷化铝

磷化铝 (aluminium phosphide) [28059-73-8],  $AlP$ , 是以磷和铝反应制得的。



工业磷化铝为熔点高于 1000℃ 的黄色或深灰色固体,纯度 93~96%。它在干燥条件下是稳定的,在潮湿空气中易分解,生成磷化氢 [7803-51-2]  $H_3P$ 。

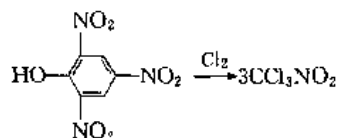


磷化氢是具有蒜臭的气体,沸点 -87℃,微溶于水,在空气中易自燃,当空气中的含量达到 26.1~27.1mg/L 时,便可能发生爆炸。磷化氢为剧毒品,对小鼠急性吸入  $LC_{50}$  为 169mg/L (1h),空气中的含量达 0.01mg/L 时对人便有危险。

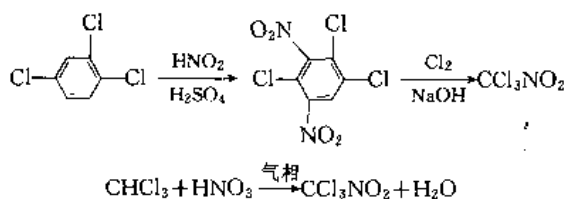
磷化铝的熏蒸杀虫活性是通过水解生成磷化氢实现的。商品磷化铝通常用氨基甲酸铵、氧化铝、硬脂酸镁、白蜡等作辅料加工成约含 60% 磷化铝的粉剂、片剂或丸剂应用。氨基甲酸铵亦能在空气中分解,因此这种制剂能分解为不能自燃的磷化氢、氨气和二氧化碳的混合气体,克服了磷化氢易自燃的缺点。

### 9.2. 氯化苦

氯化苦 (chloropicrin) [76-06-2],  $CCl_3NO_2$ , 三氯硝基甲烷。1884 年首先由苦味酸氯化而得到,故称为氯化苦。



工业上,亦可将六六六的无毒异构体转化为 1,2,4-三氯苯,再经硝化、氯化等得到氯化苦,或由氯仿硝化制取。



纯氯化苦为无色液体,沸点 112℃,  $n_D^{20}$  1.595, 密度 1.656g/cm<sup>3</sup>, 蒸气压为 3.2kPa (25℃), 在水中的溶解度为 2.27g/L, 与丙酮、苯、甲苯、甲醇等可混溶。它的化学性质较稳定,但长时间暴露在日光下可发生部分分解。

氯化苦是一种催泪性的剧毒品,曾被用于化学武器。它对大鼠的急性经口  $LD_{50}$  为 250mg/kg。猫、兔在空气中含有 0.8mg/L 的浓度下暴露 20min 便可致死。它的催泪性为人们提供了警戒,故为一种安全的熏蒸剂。

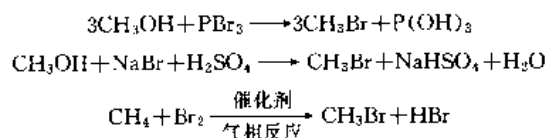
氯化苦的蒸气对常见的粮食害虫都可致死,但对螨



类的卵和休眠期的螨效果较差,用于熏蒸各种原粮。对种子粮易产生药害,对大米、面粉等成品粮,可能影响质量。除用作熏蒸粮食之外,氯化苦亦可用作土壤处理,防治栖息于土壤中的害虫和线虫及某些土传病原真菌。

### 9.3. 溴甲烷

溴甲烷 (methyl bromide) [74-83-9],  $\text{CH}_3\text{Br}$ , 又称溴代甲烷。1932 年法国 Le Goupil 首先用它与熏蒸剂环氧乙烷混合使用,以减低后者的着火危险,发现它的杀虫活性超过环氧乙烷,其后便广泛地用作熏蒸剂。它可以用下述反应制取。



溴甲烷为无色液体,沸点  $4.5^\circ\text{C}$ , 在水中的溶解度为  $13.4\text{g/L}$ , 可溶于醇、醚、酯、酮类等常用有机溶剂中。它的化学性质稳定,常温下贮存两年以上亦无变化。工业品经液化后贮于钢瓶中供用。

溴甲烷对大鼠急性经口  $\text{LD}_{50}$  为  $100\text{mg/kg}$ , 急性吸入  $\text{LC}_{50}$  为  $3120\text{mg/L}$  (15min), 按中国农药毒性分级标准属高毒农药。

溴甲烷是一种广谱性的熏蒸剂,具有杀虫、杀螨、杀线虫和杀菌作用。用于熏蒸仓库防治米象、谷蛾、麦蛾、各种豆象和螨,熏蒸苗木、花卉等温室植物、草本植物防治害螨、各种蚜、蚧及部分钻蛀害虫,熏蒸土壤防治栖息于土壤中的害虫和土传病原真菌及线虫。

### 9.4. 硫酰氟

硫酰氟 (sulfury fluoride) [2699-79-8],  $\text{SO}_2\text{F}_2$ , 在常温下为气体,沸点  $-55.4^\circ\text{C}$ 。1957 年 E. E. Kenaga 报道它的熏蒸杀虫作用,由 Dow 公司市售,60 年代用于熏蒸建筑物防治白蚁。

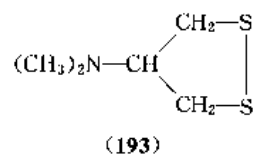
它对雄鼠的急性吸入毒性  $\text{LC}_{50}$  为  $5.11\text{mg/L}$  (4h), 熏蒸作用快。熏蒸种子,吸附量低,对种子安全。但氟化物在人体骨骼中有累积中毒的危险,不宜在粮食、食品上使用。目前它主要用于熏蒸建筑物、运输工具及木材产品。

## 10. 其他杀虫剂

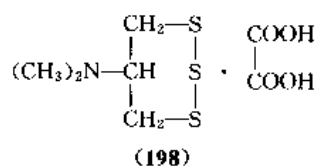
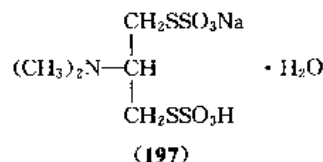
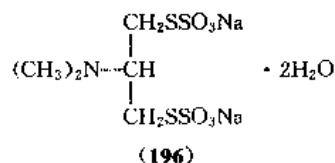
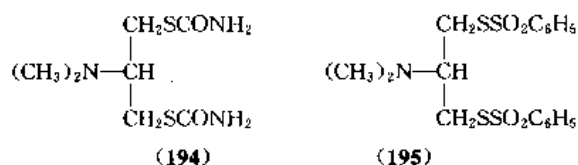
除已介绍的化合物外,还有一些其他类型的化合物亦可用作杀虫剂,其中较重要的为沙蚕毒素类似物,另外在脲类及硝基物中,近年来也出现了一些较好的品种。

1934 年日本学者从异足索蚕 (*Lumbriconeris heteropoda*) 中分离到一种有杀虫活性的毒物,称为沙蚕毒素

(nereistoxin), 1962 年确定了其化学结构 (193)。



其后研究了它对昆虫的杀虫作用,发现它对水稻螟虫有特殊的活性,并以它为先导化合物,开发出了多种杀虫机制及化学结构与沙蚕毒素相似的杀虫剂品种,如:杀螟丹 (cartap) [15263-53-3] (194), 熔点  $179\sim 181^\circ\text{C}$ ,  $\text{LD}_{50}$  为  $325\sim 345\text{mg/kg}$ ; 杀虫磺 (bensultap) [17606-31-4] (195), 熔点  $82\sim 83^\circ\text{C}$ ,  $\text{LD}_{50}$  为  $1105\text{mg/kg}$ ; 杀虫双 (196), 熔点  $169\sim 171^\circ\text{C}$ ,  $\text{LD}_{50}$  为  $451\text{mg/kg}$ ; 杀虫单 (197), 熔点  $142\sim 143^\circ\text{C}$ ,  $\text{LD}_{50}$  为  $142\text{mg/kg}$ ; 杀虫环 (thiocyclam) [31895-21-3] (198), 熔点  $131\sim 132^\circ\text{C}$  (分解),  $\text{LD}_{50}$  为  $310\text{mg/kg}$ 。这些统称为沙蚕毒素类似物 (nereistoxin analogue insecticides)。



杀螟丹是第一个商品化的沙蚕毒素类似物,由日本武田药品工业株式会社开发市售<sup>[126]</sup>,用于水稻上防治螟虫、叶甲等害虫。杀虫磺亦是该公司开发的品种,用于防治水稻螟虫、马铃薯甲虫和橙足负泥虫等害虫。

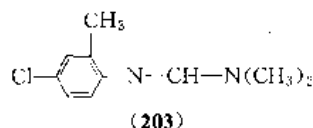
杀虫双是中国大批量生产的品种之一,是胃毒和触杀杀虫剂,用于防治水稻上的螟虫、柑桔潜叶蛾及蔬菜上的小菜蛾等害虫。杀虫单亦为中国生产的品种,用途与杀虫双相似。



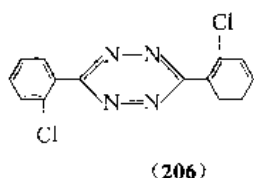
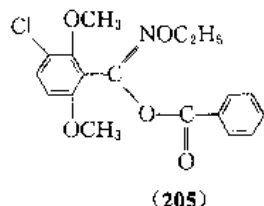
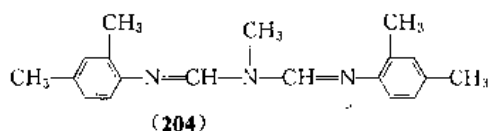
交互抗药性。

## 11.2. 含 C=N 和 N=N 双键的化合物

早在 1945 年 W. E. Blauvelt 便发现重氮苯 ( c1ccc(cc1)/N=N/c2ccccc2 ) 的杀螨作用。重氮苯曾用于温室中防治害螨, 它在叶面的氧化物亦具有杀螨作用。杀虫脒 (chlordimeform) [6164-98-3] (203) 是分子中拥有 C=N 键的著名杀螨剂<sup>[73]</sup>, 因毒性问题, 现已禁用。中国亦于 1992 年停止生产使用。

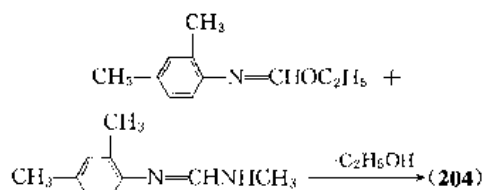
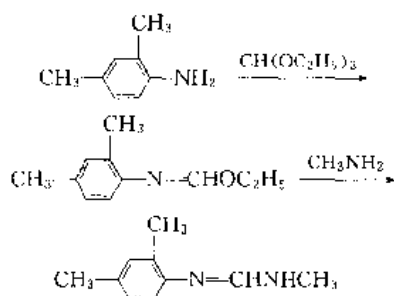


分子中含 C=N、N=N 双键的著名杀螨剂还有双甲脒 (amitraz) [33089-61-1] (204), 熔点 86~88℃, LD<sub>50</sub> 为 500~600mg/kg; 苯螨特 (benzoximate) [29104-30-1] (205), 熔点 73℃, LD<sub>50</sub>>5000mg/kg; 四螨嗪 (clofentazine) [74115-24-5] (206), 熔点 182℃, LD<sub>50</sub> 为 5200mg/kg。



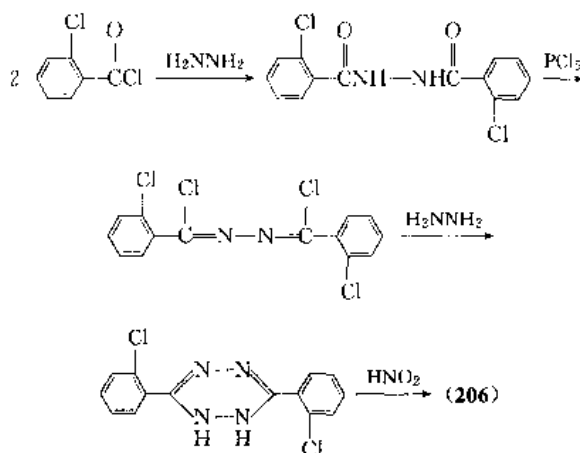
双甲脒为杀虫脒的类似物, 70 年代面市, 由 Boots 公司开发, 现为中国常用的品种。它具有触杀及熏蒸作用, 对卵、若螨、成螨均有效, 但对越冬卵的效果较差, 用于防农业害螨, 亦是防治家畜螨、蜱的重要药剂。

双甲脒可用下述反应制取。



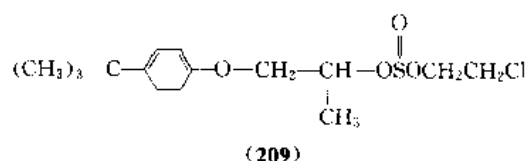
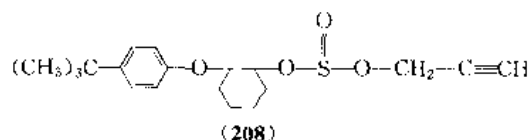
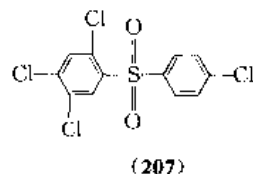
苯螨特是 70 年代日本曹达公司开发的<sup>[132]</sup>, 它的选择性较强, 对益虫及食螨的天敌较安全, 杀螨活性亦高于双甲脒。

四螨嗪是 80 年代 FBC 公司售市的活性较高的杀螨剂<sup>[132]</sup>, 它的选择性较强, 对益虫及食螨的昆虫无影响, 对棉花、果树、花卉等的全爪螨属、叶螨属害螨有效, 对越冬卵亦有效, 其合成方法如下:

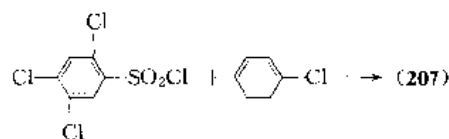


## 11.3. 有机硫化合物

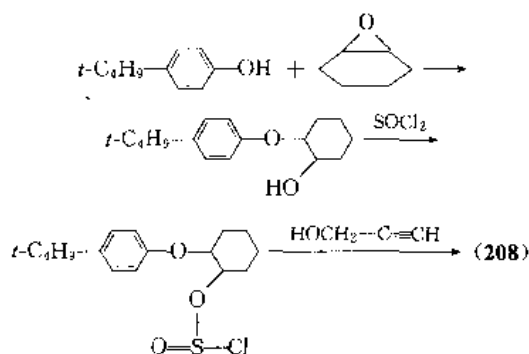
硫黄、多硫化钙等无机硫化物用作杀螨剂已有悠久的历史。一些硫醚、砒、亚硫酸酯类化合物亦有良好的杀螨作用, 如: 三氯杀螨砒 (tetradifon) [116-29-0] (207), 熔点 148~149℃, LD<sub>50</sub>>14700mg/kg; 克螨特 (propargite) [2312-35-8] (208), 粘稠液体, LD<sub>50</sub> 为 2200mg/kg; 杀螨特 (aramit) [140-57-8] (209), 粘稠液体, LD<sub>50</sub> 为 3900mg/kg。



三氯杀螨砜是 50 年代面市的老品种,对卵、若螨有效,对成螨无效但可破坏雌螨的生殖功能使其绝育,用于棉花、果树、观赏植物上。它是用下述反应合成的。



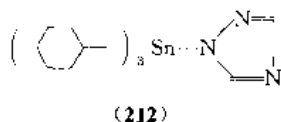
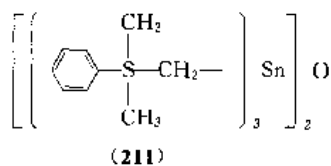
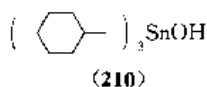
克螨特与杀螨特均为亚磺酸酯,也是 50~60 年代的老品种,克螨特对若螨、成螨均有效,但杀卵作用较差,杀螨特对卵亦甚有效。克螨特可用下述反应合成<sup>[134]</sup>。



在上述反应中,用  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$  代替  $\text{Cyclohexene oxide}$ ,即可得到杀螨特。

#### 11.4. 有机锡化合物

一些有机锡化合物具有良好的杀螨作用,如三环锡(cyhexatin) [13121-70-5] (210),曾是一种著名的杀螨剂,熔点 245℃,LD<sub>50</sub>为 540mg/kg (工业品),因毒性问题被淘汰。苯丁锡(fenbutatin oxide) [13356-08-6] (211)和三唑锡(azocyclotin) [41083-11-8] (212)在国内仍广泛使用。



苯丁锡是 60 年代面市的品种<sup>[135]</sup>,熔点 138~139℃,LD<sub>50</sub> 2631mg/kg。对若螨和成螨的活性较好,对卵较差。它对于对有机磷和有机氯杀螨剂已产生抗性的螨亦有效。

三唑锡于 70 年代面市<sup>[136]</sup>,熔点 210℃,LD<sub>50</sub> 99mg/

kg。它对若螨、成螨和夏卵有效,但对越冬卵无效。

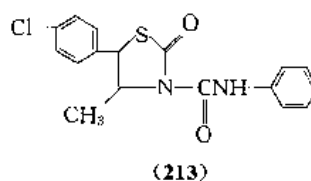
这两种有机锡化合物均可用于果树、蔬菜、茶叶及观赏植物上,苯丁锡的持效期较长,约 2 个月。

#### 11.5. 杂环化合物

杂环化合物中亦有许多良好杀螨活性的化合物。80 年代日本曹达公司开发的噻螨酮是一种著名的高效杀螨剂,继噻螨酮之后又出现了几个新的品种。

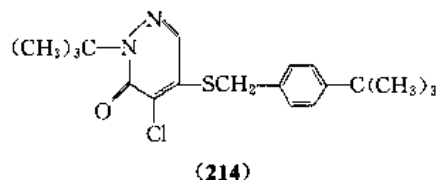
##### 11.5.1. 噻螨酮

噻螨酮(hexythiazox) [38587-05-0] (213),熔点 108~108.5℃,LD<sub>50</sub>>5000mg/kg。对多种害螨有杀卵作用,对若螨亦有效,但对成螨无效<sup>[137]</sup>。它是一种高活性的杀螨剂,防治棉红蜘蛛仅需有效成分 50~90g/hm<sup>2</sup>,防治柑桔、苹果红蜘蛛的施药浓度为 20~30mg/L,遗憾的是害螨对它很容易产生抗药性。

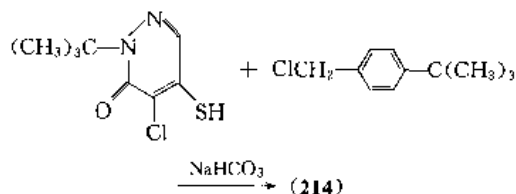
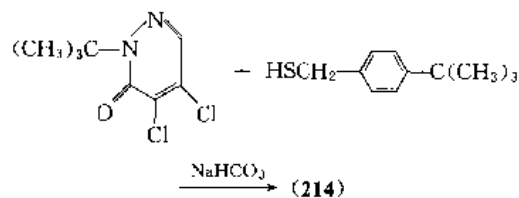


##### 11.5.2. 哒螨酮

哒螨酮(pyridaben) [96489-71-3] (214),熔点 111~112℃,LD<sub>50</sub>为 1350mg/kg。是一种杀螨、杀虫剂,1988 年 K. Hirata 等首先报道它的活性,对卵、若螨、成螨均有效<sup>[138]</sup>,有效剂量为 100~300g/hm<sup>2</sup>,持效期 30~60 天,与苯丁锡、噻螨酮等常用杀螨剂无交互抗性。对

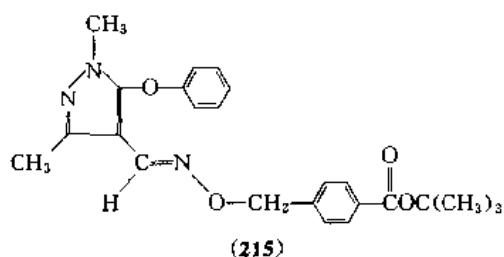


蚜虫、粉虱、叶蝉等刺吸式口器害虫的防治效果亦甚好。它可用下述两种方法合成。

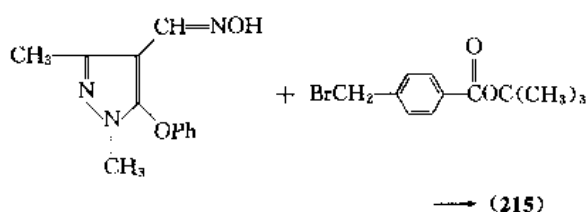


## 11.5.3. 唑磷酯

唑磷酯 (fenpyroximate) (215), 为日本农药株式会社 (Nihon Nohyaku Co.) 开发的高效杀螨剂。1990 年 T. Konno 等报道其活性, 防治叶螨属、全爪螨属及其他植

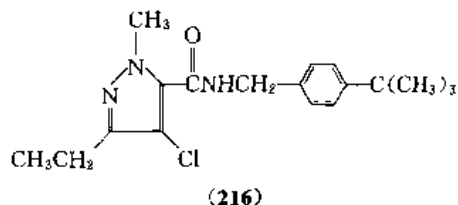


食性螨类的有效浓度 (有效成分) 为 25~50mg/L。LD<sub>50</sub> 为 480mg/kg。其合成反应如下。

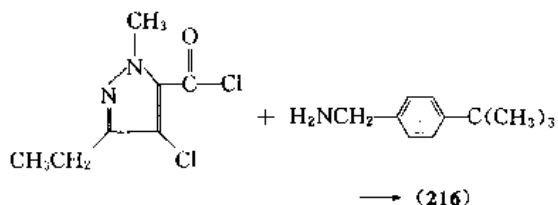


## 11.5.4. 吡磷胺

吡磷胺 (tebufenpyrad) [119168-77-3] (216), 熔点 61~62℃, LD<sub>50</sub> 595mg/kg, 亦为杀螨、杀虫剂, 日本三菱化成公司 1987 年开发的高效品种<sup>[139]</sup>。对叶螨科、跗线



螨科、瘿螨科等的多种螨的各生长期均有效, 有效施用浓度 (有效成分) 为 25~200mg/L, 与三氯杀螨醇、苯丁锡、噻磷酮亦无交互抗性, 用于蔬菜、棉花、果树、茶叶等作物上。其合成方法如下。



## 11.6. 抗生素杀螨剂

70 年代以来, 从放线菌 (*Streptomyces*) 的代谢物中发现了具有杀螨活性的抗生素, 如杀螨素 (tetranactin)、桔螨素 (milbemycins) 和阿维霉素

(avermectins)。这 3 种抗生素均为大环内酯化合物。作为杀螨剂, 它们的特点是对卵无活性, 但对若螨和成螨的活性较好, 杀螨素和桔螨素因对光不够稳定未获用。阿维霉素则已有商品 (Dynamec) 售市, 并受到广泛的重视, 其特点如下。

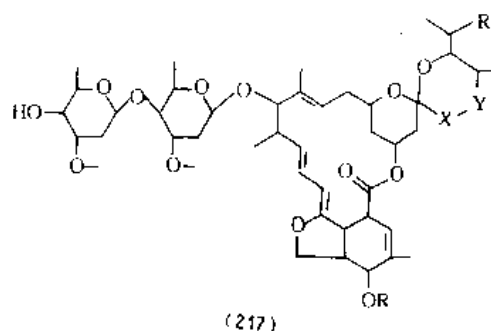
(1) 活性极高 以杀螨活性为例, 它防治珠砂叶螨, 有效成分用量仅为 5.4g/hm<sup>2</sup>, 防治棉红蜘蛛约为 8~11g/hm<sup>2</sup>, 药效可维持 1 个月。

(2) 活性谱广 除对农业害螨之外, 对多种农业害虫、多种家畜体内外寄生虫 (如线虫、皮下蝇、疥螨等)、农业线虫亦具有极高的活性。现已作用家畜体内外寄生虫的防治药剂广泛应用。

(3) 作用机制独特 它是第一种实用的 γ-氨基丁酸受体抑制剂。在面临害虫抗药性挑战的情况下, 这种独特的作用机制对抗性害虫的防治是十分有利的。

阿维霉素 (217) 是 8 种异构体的混合物<sup>[140]</sup>, 其化学结构式见表 22。

表 22 阿维霉素的 8 种异构体结构



| 异构体             | R               | X—Y         | R <sup>1</sup>                |
|-----------------|-----------------|-------------|-------------------------------|
| A <sub>1a</sub> | CH <sub>3</sub> | —CH=CH—     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| A <sub>1b</sub> | CH <sub>3</sub> | —CH=CH—     | CH <sub>3</sub>               |
| A <sub>2a</sub> | CH <sub>3</sub> | —CH(OH)—CH— | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| A <sub>2b</sub> | CH <sub>3</sub> | —CH(OH)—CH— | CH <sub>3</sub>               |
| B <sub>1a</sub> | H               | —CH=CH—     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| B <sub>1b</sub> | H               | —CH=CH—     | CH <sub>3</sub>               |
| B <sub>2a</sub> | H               | —CH(OH)—CH— | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| B <sub>2b</sub> | H               | —CH(OH)—CH— | CH <sub>3</sub>               |

农业用杀螨剂 Dynamec 的有效成分为 B<sub>1a</sub>>80% 和

$B_{1b} < 20\%$  的混合物。

近年来,对阿维菌素结构改造的研究相当活跃,并已取得某些成功,如 Ivermectin 是一种已经实际应用的家畜杀寄生虫剂,它是  $B_1$  在 Wilkinson 催化剂存在下选择性氢化的产物,即  $X-Y$  为  $-CH_2-CH_2-$  的  $B_{1[10]}$ 。MK-243 也是  $B_1$  的一个类似物,它是  $B_{1a}$  和  $B_{1b}$  (分子式右端) 的羟基被  $CH_3NH-$  基置换的半合成产物。MK-243 对鳞翅目幼虫的活性极好,正作为农用杀虫剂在开发之中<sup>[142]</sup>。

## 12. 害虫抗药性

一种原来对杀虫剂敏感的害虫种群,经长期用某种杀虫剂防治之后,在常用的有效剂量的条件下,已不能达到防治的目的。害虫的这种特性称为抗药性,它是可以遗传的。一般认为,一种害虫对某种药剂的  $LD_{50}$  或  $LC_{50}$  上升到原来敏感品系的 10 倍时,则认为此种害虫对该药剂产生了抗药性。

1908 年首先在美国发现梨圆蚧 (*Quadraspidiotus perniciosus*) 对石硫合剂产生了抗药性,其后陆续发现了多种农业、卫生、贮粮和家畜害虫对药剂的抗药性。到 1980 年已知有抗药性的害虫 414 种,包括双翅目 33 种,鳞翅目 85 种,鞘翅目 64 种,同翅目 45 种,其他目 94 种及螨类 63 种。抗药性害虫的种群数仍在增长,1988 年已超过 500 种。在中国已有 20 余种主要害虫、害螨对多种农药产生了不同程度的抗药性,包括棉蚜、棉铃虫、棉蜘蛛、稻螟、柑桔红蜘蛛、苹果红蜘蛛、菜蚜、菜青虫、小菜蛾等。在冀、鲁、豫棉区,棉蚜对溴氰菊酯的抗药性高达 1000 倍以上,棉铃虫的抗性达 60~100 倍。害虫抗药性的出现,使某些使用有效的药剂丧失(或降低)了使用价值,对农药工业带来了不利的影响,使化学防治面临新的挑战。

对某种药剂产生了抗药性的害虫,对另一种药剂亦表现抗药性,这种现象称为交互抗药性,通常亦称这两种药剂有交互抗药性。如果一种对某药剂产生抗药性的害虫对另一种药剂变得更为敏感了,则称为负交互抗药性。

从遗传学上说,抗药性是基因决定的。在昆虫的群体中,有极少数的个体原来就存在抗药性基因,杀虫剂杀死了具有敏感基因的个体,保留了具有抗药性基因的个体。通过连续使用某种药剂对昆虫的选择、淘汰,使群体中抗药性基因频率逐渐增大,形成一个新的抗药性群体。目前,多数人倾向于这种抗药性形成的前适应学说。

害虫的抗药性,按其表现形式分为行为抗药性与生理生化抗药性两类。从生理生化机制来说,产生抗性的原因主要有 3 种:表皮穿透性降低、作用部位敏感性降低和解毒代谢作用的增强。

### 12.1. 行为抗药性

某些昆虫由于特殊的行为,避免或减少与药剂接触。

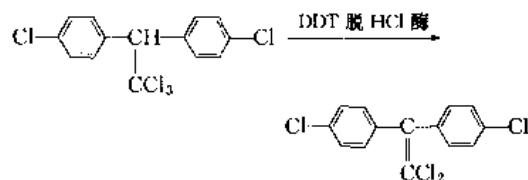
如某些蚊类一接触药剂就立即飞离,不致中毒死亡;有人将美洲菸夜蛾 (*Heliothis virescens*) 三龄幼虫置于用马拉硫磷处理过的棉花叶子上,观察到幼虫企图避免与药滴接触,这可能是马拉硫磷有某种驱避作用;其他昆虫对药剂亦有类似的行为。因此有人认为行为抗药性与驱避昆虫的选择作用有关。行为抗药性的机制尚不清楚,但知蚊子飞避 DDT 喷施过的表面,是其附节上化学感觉器特别敏感。这种感觉性也是由基因决定的。

### 12.2. 生理生化抗药性

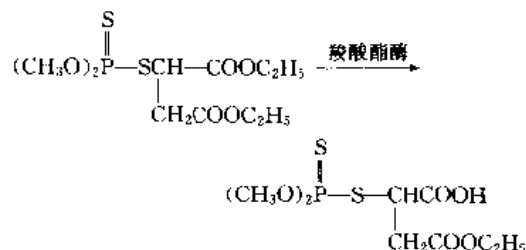
(1) 表皮穿透性降低 杀虫剂要进入昆虫体内杀死昆虫个体,首先要能穿透昆虫的表皮。如果进入缓慢、进入体内的杀虫剂被及时降解,可以保护害虫不致被杀死。烟芽夜蛾、家蝇等抗药性昆虫均显示杀虫剂穿透性降低。某些品系的棉铃虫对涕灭威的抗药性亦与药剂不易穿透表皮有关。

(2) 作用部位敏感性降低 不同杀虫剂均有特定的作用部位,药剂通过对靶标的作用才能起毒杀害虫的作用。如有机磷与氨基甲酸酯的靶标为乙酰胆碱酯酶,敏感品系昆虫的酶易被抑制,而抗性品系的酶对有机磷不敏感。螨类对内吸磷的抗药性、大青叶蝉对甲萘威的抗药性都是由于乙酰胆碱酯酶的敏感性降低而引起的。

(3) 解毒代谢增强 农药在昆虫体内代谢为无杀虫活性的化合物称为解毒代谢。解毒代谢是在酶的作用下进行的,参与解毒代谢的酶有多种,如 DDT 脱氯化氢酶、谷胱甘肽  $S$ -转移酶、多功能氧化酶及多种水解酶等。例如,某些品系的家蝇对 DDT 的抗药性是由于体内有 DDT 脱氯化氢酶,它使 DDT 脱氯化氢成为无毒的 DDE。



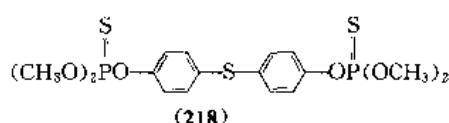
又如,羧酸酯酶使马拉硫磷水解成无杀虫活性的马拉硫磷单羧酸,在某些对马拉硫磷已产生抗药性的昆虫(如家蝇)体内,此种酶的活性高于敏感品系的昆虫。



解毒代谢的增强是生理生化抗药性中最重要的作用机制,研究得也较多。

## 12.3. 治理对策

对于害虫抗药性的治理,在理论及实践上均是具有重要意义的问题。害虫抗药性形成的原因涉及遗传、生物学特性、环境条件、药剂及其使用情况等诸多因素,是比较复杂的问题,但通过抗药性检测与监控,可以了解内在生理生化的变化。在制定害虫综合防治措施时,要全面地考虑这些情况,以及防治对象的因素(如每年的世代数、迁徙情况、敏感的药剂品种等)、药剂的因素(如作用机制、交互抗性等)、环境条件等。科学地使用农药可延缓抗药性的发生与发展。例如,对五带淡色库蚊,用残杀威、双硫磷(temephos) [3383-96-8] (218) 和氯菊酯每三个世代轮施药剂,经十几个世代试验,未形成抗药性,因此,轮换施用不同的药剂防治一种害虫,通过减少药剂的选择压力延缓抗药性的形成与发展,不失为一种良策。



## 参考文献

- [1] Green, M. B. et al., "Chemicals for Crop Protection and Pest Control", Pergamon Press, Oxford, 1977.
- [2] 王能武, 农药译丛, 17(1), 33(1995)。
- [3] Sessions, W. R., "41st Annual Report of Secretary of Mass. State Board of Agriculture Field Director' Report of Agric. of Mass.", p. 282, p. 1893.
- [4] Pictet, A., Rotschy, A., *Ber.*, **37**, 1225(1904).
- [5] LaForge, F., Haller, H., Smith, L., *Chem. Rev.*, **12**, 181(1933).
- [6] Allen, T. C. et al., *Econ. Entomol.*, **37**, 400(1944).
- [7] Wiesner, K. et al., *Tetrahedron Lett.*, (3), 221(1967).
- [8] Carman, R. M., Ward, A. D., *Australian J. Chem.*, **15**, 807(1962).
- [9] SE 226180(1940), Muller, P.
- [10] Lauger, P., Martin, H., Maller, P., *Helv. Chim. Acta*, **27**, 892(1944).
- [11] Dupire, A., Rancourt, M., *Compte Rend. Acad. Agric. France*, **29**, 470(1943).
- [12] Slade, R., *Chem. Ind. (London)*, **40**, 314(1945).
- [13] Riemschneider, R., Kuhul, A., *Pharmazie*, **3**, 115(1948).
- [14] GB 618432(1945), Hyman, J.
- [15] Kearns, C. W. et al., *Econ. Entomol.*, **42**, 127(1949).
- [16] US 2635979(1953), Lidov, R.
- [17] Winteringham, F. P. W., Barnes, J. M., *Physiol. Rev.*, **35**, 761(1955).
- [18] US 2799685(1957), Frensch, H., Goebel, H. et al.
- [19] Lange, W., Krueger, B., *Ber.*, **65**, 1598(1932).
- [20] Schrader, G., "Die Entwicklung Neuer Insektizider Phosphorsäure-Ester", Verlag Chemie, Weinheim, 1963.
- [21] 胡秉方, 科学通报, **1**, 576(1950).
- [22] DE 814142(1948), Schrader, G.
- [23] DE -AS 1116656(1958), Schlegk, E., Schrader, G.
- [24] BE 596091(1960), Lorenz, W.
- [25] Nishizawa, Y., *Bull. Agric. Chem. Soc. Jpn.*, **24**, 774(1960).
- [26] DE-OS 2249462(1973), Beriger, E., Drabek, J.
- [27] Zobelein, G., "Proc. 4th Conf. Pest. Control", p. 456, Cairo, 1978.
- [28] Gysin, H., *Chimia*, **8**, 221(1954).
- [29] Kenaga, E. E. et al., *Econ. Entomol.*, **58**, 1043(1965).
- [30] GB 1019227(1966), McHattie, G. V.
- [31] Kono, Y. et al., *Pestic. Biochem. Physiol.*, **20**, 225(1983).
- [32] Vlic, M. et al., "7th Int. Congr. Plant Prot", p. 123, Paris, 1970.
- [33] Sampei, N. et al., *Sankyo Res. Lab.*, **22**, 215(1970).
- [34] US 2758115(1954), Lorenz, W.
- [35] Edgar, E. C., Silk, J. A., *Chem. Ind. (London)*, 630(1961).
- [36] US 2767194(1956), Fancher, L. W.
- [37] FR 1335755(1963), Anonym(Geigy Co.).
- [38] Colinese, D. L., Terry, H. J., *Chem. Ind. (London)*, **4**, 1507(1968).
- [39] DE-OS 2131734(1972), Kristinsson, H., Ruefenacht, K.
- [40] US 2587652(1951), Cassaday, J.
- [41] US 2713018(1955), Johnson, G. A.
- [42] Santi, R., Pietri-Tonelli, P., *Nature*, **183**, 398(1959).
- [43] 张多文, 《乐果生产》, 燃料化学工业出版社, 北京, 1971年。
- [44] IT 561601(1957), Fusco, R. et al.
- [45] Pianka, M., *Chem. Ind. (London)*, **324**, (1961).
- [46] US 2586655(1948), Hook, E. O., Moss, P. H.
- [47] Fagan, E. B., "Proc. 7th Br. Insectic. Fungic. Conf.", vol. 2, p. 695, 1973.
- [48] Mattson, A. M. et al., *J. Agric. Food Chem.*, **3**, 319(1955).
- [49] US 2685552(1954), Stiles, A. R.
- [50] BE 552284(1955), Beriger, E., Sallmann, R.
- [51] NL 665907(1965), Anonym(Bayer AG).
- [52] US 3309266(1967), Magee, P. S.
- [53] Magee, P. S., *Residue Rev.*, **53**, 3(1974).
- [54] BE 903304(1986), Eszackmagyarorszagi, V.
- [55] FR 1660932(1970), Anonym(Bayer AG).
- [56] 农业部药检所主编, 《新编农药手册》, 39页, 农业出版社, 北京, 1989年。
- [57] 同[56], 22页。

- [58] DE—OS 2035103(1971), Laber, J. P., Lutz, K. .
- [59] Loreuz, W. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2554(1955).
- [60] Barthel, W. F. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4186(1954).
- [61] Metcalf, R. L., "Organic Insecticide", p. 317, Interscience Publishers, New York, 1955.
- [62] US 2903478(1959), Lambrecht, J. A. .
- [63] Payne, L. K. et al., *J. Agric. Food Chem.*, **14**, 356(1966).
- [64] Baranyonits, F. L. C., Ghosh, R., *Chem. Ind. (London)*, 1018(1969).
- [65] Ogawa, H., *Jpn. Pestic. Inform.*, **46**, 11(1985).
- [66] NL 6500340(1965), Anonym(FMC).
- [67] DE 1158929(1963), Boecker, E. et al. .
- [68] JP 6816973(1968), Nishida, M. et al. .
- [69] DE 1143670(1963), Heiss, R., Boecker, E., Hammann, I. .
- [70] NL 6513024(1966), Anonym (Ciba Ltd. ).
- [71] ZA 6800736(1968), Gates, P. S., Gillon, I. .
- [72] GB 912895(1962), Schegk, E., Schrader, G. et al. .
- [73] DE OS 2650828(1975), Loeffler, H. P., Kichs, K. .
- [74] Weiden, M. H. J. et al., *Econ. Entomol.*, **58**, 154(1965).
- [75] DE OS 2036491(1972), Mueller, F. et al. .
- [76] FR 1377474(1964), Payne, L. K., Weiden, M. H. J. .
- [77] NL 6615725(1967), Anonym(Shell Co. ),
- [78] ZA 6803629(1968), Buchanan, J. B. .
- [79] Fukuto, T. R., in Nagee, P. S. (ed.), "Pesticide Synthesis Through Rational Approches", p. 87, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1984.
- [80] DE—OS 2530439(1976), Drabek, J. .
- [81] DE—OS 2655212(1977), Rizzo, U. L. .
- [82] Dron, S. et al., *Z. Pflanzenk Pflanzenschutz*, **88**(5), 269(1981).
- [83] Schechter, M. S. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1717(1949).
- [84] Kato, T. et al., *Agric. Biol. Chem.*, **28**, 914(1964).
- [85] Elliot, M. et al., *Nature*, **246**, 169(1973).
- [86] Elliot, M. et al., *Pestic. Sci.*, **6**, 537(1975).
- [87] Fisher, J. P. et al., "Proc. Int. Congr. Prot. 1", p. 452, 1983.
- [88] Elliot, M. et al., *Nature*, **248**, 710(1974).
- [89] Hammann, I., Fuch, R., *Pflanzen-Schutz-Nachr (Engl. ed.)*, **34**, 121(1981).
- [90] DE OS 2736258(1979), Van der Brink, M. J., Sheldon, R. A. .
- [91] Bewick, D. W. et al., "Proc. Br. Crop Prot. Conf. Pests-Dis", vol. 1, p. 345, 1984.
- [92] Ohno, N. et al., *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 881(1974).
- [93] Ocuchi, H., *Jpn. Pestic. Inform.*, **46**, 20(1985).
- [94] Whitney, W. K., Wettstein, K., "Proc. Br. Crop Prot. Conf. Pests-Dis", vol. 2, p. 387, 1979.
- [95] FR 2481695(1981), Nakatani, K. et al. .
- [96] GB 2120664(1983), Nakatani, K. et al. .
- [97] Campbell, I. G., Harper, S. H., *J. Chem. Soc.*, 283(1945).
- [98] Martel, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 982(1967).
- [99] Matsui, K. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 221(1986).
- [100] Ohrata, K. et al., *Chem. Ind.*, 274(1978).
- [101] Farkas, J. et al., *Chem. Listy*, **52**, 688(1958).
- [102] JP—Kokai 7641372, Kondo, K. et al. .
- [103] JP—Kokai 7641324, Mori, F. et al. .
- [104] Elliot, M. et al., *Nature*, **244**, 456(1973).
- [105] Martin, P. et al., *Helv. Chim. Acta*, **64**, 2571(1981).
- [106] Itaya, N. et al., in Elliot, M. (ed.), "Synthetic Pyrethroids", p. 45, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1977.
- [107] JP—Kokai 7663145, Ohno, N. et al. .
- [108] DE—OS 2704512(1977), Rosinger, H. P. et al. .
- [109] DE—OS 2057830(1971), Vandewella, M. E. .
- [110] DE—OS 2704512(1977), Rosinger, H. P. et al. .
- [111] 顾可权等,《拟除虫菊酯》, 178页, 华东师范大学出版社, 上海, 1984年.
- [112] Williams, C. M., *Nature*, **178**, 212(1956).
- [113] Butenandt, A., Karlson, P., *Z. Naturforsch.*, **96**, 389(1954).
- [114] Huber, R., Hoppe, W., *Ber.*, **7**, 2403(1956).
- [115] Henrick, C. A. et al., *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 354(1973).
- [116] Van Dolen, J. J., *Naturwissenschaften*, **59**, 312(1972).
- [117] Grosscurt, A. C., *Pestic. Sci.*, **9**, 373(1978).
- [118] Kanno, H. et al., "Proc. Br. Crop Prot. Pests Dis.", vol. 1, p. 59, 1981.
- [119] Knipling, E. F., *Econ. Entomol.*, **48**, 459(1955).
- [120] Goldsmith, E. D. et al., *Anat. Record*, **101**, 93(1948).
- [121] Butenandt, A. et al., *Z. Naturforsch. B*, **14**, 283(1959).
- [122] Wright, D. P., *Adv. Chem. Ser.*, **41**, 56(1963).
- [123] Darwish, Y. M., Matolcsy, G., *Zeitschrift fur Angew. Entomol.*, **91**, 252(1981).
- [124] 周维善, 植物学报, **23**(2), 152(1981).
- [125] 李裕林, 陈新, 化学通报, 21(1994).
- [126] Sakai, M. et al., *Jpn. J. Appl. Entomol. Zool.*, **11**, 125(1967).
- [127] Elbert, A. et al., "Proc. Br. Crop Prot. Conf. Pests-Dis.", vol. 1, p. 21, 1990.
- [128] Dewar, A. M., Read, L. A., "Proc. Br. Crop Prot. Conf. Pests-Dis.", vol. 2, p. 721, 1990.
- [129] EP 213718(1987), Jacobson, R. M. et al. .
- [130] FR 1504969(1967), Anonym.
- [131] DE 1172081(1964), Arndt, H., Steinhausen, W. .
- [132] DE—OS 2012973(1970), Noguchi, T. et al. .
- [133] Brooker, P. J. et al., *Pestic. Sci.*, **48**, 178(1987).



- [134] US 3311534(1967), Covey, R. A. et al., Dis. ", vol. 1, p. 41, 1988.
- [135] DE—OS 2115666(1971), Horne, C. A., [139] EP 289878(1988), Okada, I.,
- [136] Kolbe, W., *Pflanzenschutz Nachr. (Engl. ed.)*, **30**, 325 [140] Campbell, W. C., *New Zealand Veter. Jour.*, **29**, 174 (1977).
- [137] Anonym (Nippon Soda Co.), *Jpn. Pestic. Inform.*, [141] Campbell, W. C. et al., *Science*, **221**, 823(1983).
- (44), 21(1984).
- [138] Kirata, K. et al., "Proc. Br. Crop Prot. Conf. Pests- [142] EP 89202(1983).

shajunji

## 杀菌剂 Fungicides

- 李宗成 化学工业部沈阳化工研究院 (1.)  
 沙家骏 化学工业部沈阳化工研究院 (2.~3.2., 3.2.3.~3.2.3.2., 3.2.3.8., 3.2.9.~3.2.9.4.)  
 张敏恒 化学工业部沈阳化工研究院 (3.2.2., 3.2.2.1., 3.2.4.1., 3.2.5., 3.2.6., 3.2.7., 3.2.9.5., 5.)  
 谢心宏 化学工业部沈阳化工研究院 (3.2.2.2., 3.2.3.4., 3.2.3.5., 3.2.8., 3.2.10., 4.)  
 姜雅君 化学工业部沈阳化工研究院 (3.2.3.6., 3.2.3.7.)  
 夏彩云 化学工业部沈阳化工研究院 (3.2.3.3., 3.2.4.2., 3.2.4.3.)

|          |                   |     |          |                  |     |
|----------|-------------------|-----|----------|------------------|-----|
| 1.       | 概述.....           | 894 | 3.2.1.3. | 噻菌灵.....         | 909 |
| 1.1.     | 定义.....           | 894 | 3.2.2.   | 硫脲类杀菌剂.....      | 910 |
| 1.2.     | 分类.....           | 894 | 3.2.2.1. | 甲基硫菌灵.....       | 910 |
| 1.3.     | 发展史.....          | 894 | 3.2.2.2. | 硫菌灵.....         | 911 |
| 2.       | 无机杀菌剂.....        | 895 | 3.2.3.   | 三唑类杀菌剂.....      | 911 |
| 2.1.     | 硫酸铜.....          | 895 | 3.2.3.1. | 三唑酮.....         | 911 |
| 2.2.     | 硫黄.....           | 896 | 3.2.3.2. | 三唑醇.....         | 915 |
| 2.3.     | 石硫合剂.....         | 896 | 3.2.3.3. | 氟硅唑.....         | 916 |
| 3.       | 有机杀菌剂.....        | 897 | 3.2.3.4. | 丙环唑.....         | 916 |
| 3.1.     | 保护性杀菌剂.....       | 897 | 3.2.3.5. | 己唑醇.....         | 917 |
| 3.1.1.   | 二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂..... | 897 | 3.2.3.6. | 腈菌唑.....         | 917 |
| 3.1.1.1. | 代森锌.....          | 897 | 3.2.3.7. | 烯唑醇.....         | 918 |
| 3.1.1.2. | 代森锰锌.....         | 899 | 3.2.3.8. | 三环唑.....         | 919 |
| 3.1.1.3. | 福美双.....          | 900 | 3.2.4.   | N-丁烯酰苯胺类杀菌剂..... | 920 |
| 3.1.2.   | 三氯甲硫基类杀菌剂.....    | 901 | 3.2.4.1. | 萎锈灵.....         | 920 |
| 3.1.3.   | 有机汞、砷类杀菌剂.....    | 901 | 3.2.4.2. | 氟酰胺.....         | 920 |
| 3.1.4.   | 其他保护性杀菌剂.....     | 902 | 3.2.4.3. | 噻菌胺.....         | 920 |
| 3.1.4.1. | 五氯硝基苯.....        | 902 | 3.2.5.   | 嘧啶类杀菌剂.....      | 921 |
| 3.1.4.2. | 百菌清.....          | 903 | 3.2.5.1. | 氟苯嘧啶醇.....       | 921 |
| 3.1.4.3. | 敌磺钠.....          | 904 | 3.2.6.   | 吗啉类杀菌剂.....      | 921 |
| 3.1.4.4. | 腐霉利.....          | 905 | 3.2.6.1. | 十三吗啉.....        | 921 |
| 3.1.4.5. | 异菌脲.....          | 906 | 3.2.6.2. | 丁苯吗啉.....        | 922 |
| 3.1.4.6. | 乙霉威.....          | 906 | 3.2.6.3. | 烯酰吗啉.....        | 922 |
| 3.1.4.7. | 双胍辛酸盐.....        | 907 | 3.2.7.   | 其他杂环类杀菌剂.....    | 923 |
| 3.2.     | 内吸杀菌剂.....        | 907 | 3.2.7.1. | 咪鲜安.....         | 923 |
| 3.2.1.   | 苯并咪唑类杀菌剂.....     | 907 | 3.2.8.   | 有机磷杀菌剂.....      | 923 |
| 3.2.1.1. | 多菌灵.....          | 907 | 3.2.8.1. | 异稻瘟净.....        | 923 |
| 3.2.1.2. | 苯菌灵.....          | 909 | 3.2.8.2. | 克瘟散.....         | 924 |

|           |                |     |
|-----------|----------------|-----|
| 3.2.8.3.  | 乙磷铝 .....      | 924 |
| 3.2.8.4.  | 甲基立枯磷 .....    | 925 |
| 3.2.9.    | 苯丙氨酸类杀菌剂 ..... | 925 |
| 3.2.9.1.  | 甲霜灵 .....      | 925 |
| 3.2.9.2.  | 苯霜灵 .....      | 926 |
| 3.2.9.3.  | 戊霜灵 .....      | 927 |
| 3.2.9.4.  | 噁霜灵 .....      | 927 |
| 3.2.9.5.  | 霜脲氰 .....      | 927 |
| 3.2.10.   | 其他内吸杀菌剂 .....  | 928 |
| 3.2.10.1. | 稻瘟灵 .....      | 928 |

|      |              |     |
|------|--------------|-----|
| 4.   | 杀线虫剂 .....   | 928 |
| 4.1. | 棉隆 .....     | 928 |
| 4.2. | 氯化苦 .....    | 929 |
| 4.3. | 灭线磷 .....    | 929 |
| 5.   | 农用抗生素 .....  | 929 |
| 5.1. | 井冈霉素 .....   | 930 |
| 5.2. | 春雷霉素 .....   | 930 |
| 5.3. | 多氧霉素 .....   | 931 |
|      | 参考文献 .....   | 931 |
|      | 基本参考文献 ..... | 933 |

## 1. 概述

### 1.1. 定义

杀菌剂确切的含义是防治植物病害的农药。而像工业防腐剂、卫生用消毒剂以及医用抗生素均不在此叙述。

农用杀菌剂主要用于防治植物的真菌病害,只有为数不多的植物病害是由细菌和病毒引起的。

从广义上讲,凡是能够抑制或杀死植物病原菌,而又不至于造成植株严重损伤的化合物,都可以称之为杀菌剂。

### 1.2. 分类

杀菌剂就其性质和应用方式可以分为保护剂、铲除剂和内吸剂。

第一类保护剂是指化合物必须在病原菌侵染植株之前均匀敷于植株表面而形成一个保护层,从而防止病原菌侵染。保护剂的优点在于长期应用而不至于产生严重抗性,制造简单,价格便宜;其不足之处是由于施药不均而未被药剂覆盖部分和施药后新生长部分仍会受到病原菌的侵染。同时由于保护剂属于多作用点而专化性不强,这就造成施药量大的特点。此外,某些早年发展起来的保护性杀菌剂由于其高毒、高残留而不符合现代农药要求。

第二类铲除剂是区别于保护剂和内吸剂的概念。也就是说,这一类杀菌剂能在病原菌侵染植株体之后铲除已经形成的侵染。但是药剂不具备内吸性。

第三类是内吸性杀菌剂,药剂施于植株体的根、茎、叶上之后被植株摄取(吸收)并在植株体内传导,从而达到防治病害的目的。内吸杀菌剂的出现是杀菌剂发展史的重大突破。这类杀菌剂一般专化性强,有些杀菌谱广,防效高,而用量低,结构多样而能防治几乎所有重要病害。内吸杀菌剂的缺点是由于药剂对病原菌作用点单一,因此病原菌容易产生抗性而往往十分强烈。而将保护剂和内吸剂混合使用被认为是延缓抗性的有效途径。

由于铲除剂数量有限,其中不少属于高毒、高残留品种而失去实际意义。所以,一般将杀菌剂划分为保护剂和内吸剂两大类。

### 1.3. 发展史

杀菌剂的发展史可以追溯到12世纪。当时有人尝试将化学物质导入植株体内防治病害。但是只有在18世纪植物病理学获得迅速发展之后,这种尝试才逐步从经验性上升到理论性的。

最初的杀菌剂是一些无机化合物,如石灰、硫黄及其混合物。1882年,由于偶然的机会波尔多液被发现,这对当时葡萄园中频繁发生的霜霉病防治发挥重要作用。波尔多液是硫酸铜和石灰混合后形成的组分复杂的杀菌剂。虽然早在波尔多液出现之前人们就知道硫酸铜的杀菌活性,但是由于其对植物的药害而限制它的应用。石灰的作用是使混合物对植物更为安全。石硫合剂和波尔多液虽然已经应用了100多年而目前仍广泛使用,是由于其稳定的防治效果,长期应用而不造成抗性确是难能可贵。同时,由于资源丰富,制造相对容易而使其应用经久不衰。但是,这些产品运输不便又不能贮藏,重复配制难于获得组成相同的产品。这就导致这些传统产品精细化。目前,固体石硫合剂、晶体石硫合剂已经实现商品化生产,而贮藏、运输和药害问题也就迎刃而解了,而稳定的防治效果却得以保存下来。

许多传统的保护性杀菌剂是一些金属的无机或有机化合物。其中包括锌、锰、砷、汞等。如氯化汞、西力生(氯化乙基汞)、赛力散(醋酸苯汞)、稻脚青(甲基肿酸锌)、田安(甲基肿酸铁铵)等都曾广泛用于防治植物病害。但是,这些杀菌剂致命的缺点是其高毒、高残留而污染环境。例如,汞及其化合物可在环境中长期残留,即使元素汞在环境中也会被甲基化为更毒的甲基汞,后者很容易被水藻富集后成为鱼及水生生物的食物。这样,汞及其化合物通过食物链进入人体而长期累积,或者残留在作物上直接进入人体。为此,这类农药已在世界范围内被淘汰。

1934年,一类结构全新的化合物问世而成为最重要的保护性杀菌剂。这就是二硫代氨基甲酸盐类,如福美双、福美锌、代森锌、代森锰、代森锰锌。尤其是代森锰锌自60年代初期商品化以来,以其广泛的杀菌谱、稳定的防治效果和具有竞争力的市场价格而成为世界上目前产量最大的有机杀菌剂。

70年代以来,人们曾两度对以代森锌、代森锰锌为代表的亚乙基双二硫代氨基甲酸盐的安全性问题提出质疑。认为代森类杀菌剂由于受热而分解成亚乙基硫脲,这是一种致癌物。人们担心,一旦代森类农药残留在农作物上,尤其是蔬菜上难于洗净,通过烹调受热而转化成亚乙基硫脲致癌物。为此,一次大规模的试验调查最后为代森类解除了这一重大怀疑。

另一大类保护性杀菌剂是三氯甲硫基二甲酰亚胺,如克菌丹、灭菌丹、敌菌丹等在50、60年代曾是一类重要的杀菌剂品种,由于其毒性及残留问题而逐步被取代。

3,5-二氯苯二甲酰亚胺类是70年代出现的另一大类杀菌剂。其中的异菌脲、腐霉利、菌核净等防治各类灰霉病效果良好,目前仍广泛被使用着。

60年代中期是杀菌剂发展史上的一个转折点。以萎锈灵为代表的丁烯酰替苯胺类,苯菌灵为代表的苯并咪唑类和以甲菌唑、乙菌唑为代表的嘧啶类杀菌剂相继问世。上述几大类杀菌剂在防治植物真菌病害方面表现出明显的优越性,即内吸治疗作用。由于药剂施于植株上之后能被植物所吸收并在体内传导,这就使整个植株受到保护。大部分内吸杀菌剂是沿植物维管束中蒸腾流从施药部位,如根、茎等传导至叶边缘,这称为上行传导,也有些杀菌剂是沿韧皮部向下传导。

70年代以来又有许多杂环化合物,如吗啉、嘧啶、三唑类等和有机磷酸酯发展成为重要的杀菌剂品种。内吸杀菌剂的出现使得植物病害防治出现重大改观。原来被认为是些难于防治的病害,例如小麦锈病、赤霉病、白粉病、水稻稻瘟病、纹枯病,麦类黑穗病、各种作物灰霉病、霜霉病,马铃薯晚疫病等得到有效的控制。同时,大量新品种的涌现也推动了植物病理学的研究。近年来,有关内吸杀菌剂的作用机制、代谢、残留和抗性研究十分活跃,这无疑又加速了新品种的开发。

在内吸杀菌剂诸多结构类型中,苯并咪唑、三唑和苯丙氨酸占有更为显赫的位置。苯并咪唑类杀菌剂中最具有代表性的品种是苯菌灵和多菌灵。1968年苯菌灵的杀菌活性被确认之后,很快就发展成为一个广谱、内吸杀菌剂品种。

苯菌灵在某些情况下具有比多菌灵更为良好的防效,这是由于苯菌灵进入植株体通透力更强。苯并咪唑类杀菌剂表现出高效、广谱、对植物病害四大菌纲中的子囊、担子和半知菌三大菌纲多数真菌具有良好的防效。多年来,中国长江中、下游地区小麦赤霉病严重威胁小麦生

长,个别年份会造成绝产。70年代初期,由于多菌灵首先在中国实现工业化生产,并用于防治这种病而确保小麦丰产丰收,为中国农业生产作出重要贡献。三唑类是内吸杀菌剂中品种最多,发展最为迅速的一大类杀菌剂。在欧洲由于气候条件原因,麦类白粉病发病频繁,而三唑类杀菌剂对于白粉病有特效;同时对于禾谷类黑穗病、锈病,梨黑星病等有良好的防治效果。某些三唑类化合物具有植物生长调节作用,能促进植株矮化,叶片增绿、增厚抗倒伏而成为优良的植物生长调节剂。苯丙氨酸类杀菌剂虽然品种不多,但在杀菌剂发展史上占有重要地位。直到70年代后期,尽管有许多内吸杀菌剂商品化生产,但是藻菌纲真菌并未得到控制。尤其是其中卵菌亚纲中的拟霜霉属、疫霉属、腐霉属,例如葡萄、瓜类等霜霉病,马铃薯晚疫病,烟草黑星病,谷子白发病等,直到1977年甲霜灵等苯丙氨酸类杀菌剂出现之后才得到根本的控制。

回顾杀菌剂发展,内吸杀菌剂已经有30年的历史了。恰恰在30年前,中国曾确定小麦锈病等十大难治病害为杀菌剂研究开发的目标。现在不难看出,其中的许多难治病害的防治得到令人满意的解决。当然化学药剂绝非万能,像棉花枯、黄萎病由于病害发生特点和传播途径等原因,单纯化学防治难于奏效而需要包括检疫在内的综合防治。毋庸置疑,杀菌剂在确保农业增产丰收中起到重要作用。

## 2. 无机杀菌剂

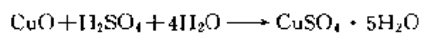
此类杀菌剂为以天然矿物为原料加工制成的具有杀菌作用的元素或无机化合物。如1824年发现的对桃白粉病有特效的硫黄、1833年防治葡萄白粉病获得成功的石硫合剂,以及1761年开始用来防治小麦腥黑穗病的硫酸铜和1882年防治葡萄霜霉病的波尔多液等。现在仍在使用的还有氧化铜。

### 2.1. 硫酸铜<sup>[1]</sup>

硫酸铜(copper sulphate, cupric sulfate) [7758-98-7],  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuH}_{10}\text{O}_9\text{S}$ , 分子量249.6。1807年发现它的杀菌作用,1880年因波尔多液需要而进入工业生产。

蓝色结晶,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的纯度为98%。含杂质多时呈黄色或绿色,无气味。密度(15.6℃) 2.286g/cm<sup>3</sup>, 在0℃水中溶解度为31.6g/100ml, 不溶于乙醇。在110℃失水呈白色,变成一水硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); 加热至258℃时变成白色无水硫酸铜粉末,吸潮后还能变成天蓝色的五水硫酸铜。如过于潮湿,也可以潮解,但不影响药效。

金属铜与热硫酸反应,或将氧化铜溶于30%硫酸,该硫酸溶液经浓缩、结晶、干燥,制得硫酸铜。反应如下:



原药为蓝色或蓝绿色结晶体（若呈现绿白色粉末仍有效），没有可见杂质[GB 437—80(1988)]。

| 指标名称      |   | 指 标  |      |
|-----------|---|------|------|
|           |   | 一级品  | 二级品  |
| 硫酸铜含量, %  | ≥ | 96.0 | 93.0 |
| 水不溶物含量, % | ≤ | 0.2  | 0.4  |
| 游离酸含量, %  | ≤ | 0.1  | 0.2  |

硫酸铜对人、畜比较安全，皮肤接触不致中毒，但误食以后会产生急性中毒。对大白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为 300mg/kg，鲤鱼  $\text{LC}_{50}$  (48h) 为 0.55mg/L，泥鳅  $\text{LC}_{50}$  (48h) 为 5.6mg/L。

硫酸铜与铁能起化学反应，所以在配制时，应用木制或陶制的容器。喷洒硫酸铜溶液时，不能用铁制喷雾器。如果只有铁喷雾器时，应在喷雾器内壁涂上一层蜡或漆，使药品尽量不与铁接触。硫酸铜不易溶解，使用前应预先将硫酸铜溶液配好。配制铜皂液应随配随用，不能久放，以免发生沉淀而失效。硫酸铜水溶液对农作物叶面有药害，使用时应注意喷布均匀。贮运时严防受潮和日晒，不能受雨淋，并不得与食物、种子、饲料混放。

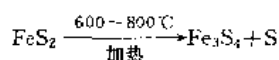
硫酸铜水溶液有强力的杀菌作用，主要用于防治果树、麦类、马铃薯、水稻等多种病害，效果良好，但对锈病、白粉病作用差，同时对植物易产生药害，仅能对铜离子药害忍耐力强的作物上或休眠期的果树上使用。它是一种预防性杀菌剂，须在发病前使用。它也可用于稻田、池塘除藻。安全间隔期 7~10d。若误服中毒，可用 1% 亚铁氰化钾溶液解毒。

## 2.2. 硫 黄<sup>[2]</sup>

硫黄 (sulphur) [7704-34-9], S, 分子量 32.1, 又称硫、胶体硫。

黄色固体粉末，有几种同素异形体，其中最稳定的是正交晶体硫，熔点 112.8℃，另一斜晶体硫，熔点 119℃，通常为两者的混合物，熔点 115℃，密度 (20℃) 2.07g/cm<sup>3</sup>，30.4℃ 蒸气压为 0.45mPa。不溶于水，微溶于乙醇和乙醚，结晶状物易溶于二硫化碳中，无定形物则不溶于二硫化碳中。此物容易燃烧，并易被水缓慢分解。

硫铁矿经 600~800℃ 煅烧，得粗硫黄，升华得精制硫黄，粉碎成硫黄粉。由硫黄粉、助剂（防冻剂、增稠剂、稳定剂、扩散剂）、溶剂、水混合溶化，打浆、经研磨配制成胶悬剂。每吨 40% 胶悬剂需硫黄粉 (97%) 410~430kg、膨润土 30kg、木质素 30kg，每吨 50% 胶悬剂需硫黄粉 502~516kg、助剂 41kg。反应如下：



40% 胶悬剂 白色或灰白色流动性粘稠液体。

| 指标名称        | 指 标    |
|-------------|--------|
| 含硫量, %      | ≥ 40.0 |
| 细度, μm      | ≤ 5    |
| 悬浮率, %      | ≥ 80   |
| 分散时间 (6min) | 合格     |
| pH 值        | 5~7    |

45% 胶悬剂

| 指标名称   | 指 标    |
|--------|--------|
| 含硫量, % | ≥ 45.0 |
| 细度, μm | ≤ 5    |
| 悬浮率, % | ≥ 90   |
| pH 值   | 5~8    |

50% 胶悬剂 白色或灰白色流动性粘稠液。

| 指标名称   | 指 标    |
|--------|--------|
| 含硫量, % | ≥ 50.0 |
| 细度, μm | ≤ 1.5  |
| 悬浮率, % | ≥ 90   |
| pH 值   | 6~8    |

50% 硫黄胶悬剂对大白鼠的急性经口毒性  $\text{LD}_{50} > 10000\text{mg/kg}$ 。

施药器械在喷药后当天用清水冲洗干净。长期贮存如出现分层，用前需均匀，但不影响防治效果；应贮存在阴凉干燥处，严禁日光直接曝晒；在贮存和运输中，要注意防火和防潮。不能与硫酸铜、硫酸亚铁等混用，防止生成不溶性的硫化物而降低药效。

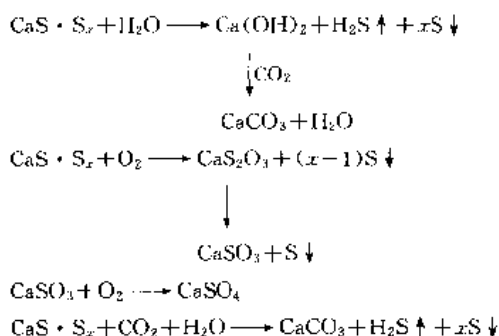
有效地防治小麦、橡胶、果树、药材、蔬菜、瓜类、棉花等多种作物上的白粉病和害螨；当病害普遍发生时，可与三唑酮、百菌清、多菌灵等杀菌剂混合使用，能明显提高防治白粉病的效果，并兼治赤斑病、锈病、霜霉病等病害。在发现螨类为害时施药，气温在 25℃ 以上达 5h，便会有良好的防治效果，如果气温高于 30℃ 可选用低用药量或增大稀释倍数 (500~1000 倍)。

## 2.3. 石硫合剂

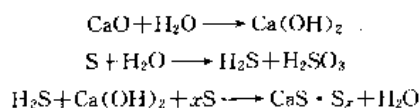
石硫合剂 (lime sulphur)，又名多硫化钙。早在 100 多年前就开始应用，如 1821 年开始用于防治梨病，1833 年用于防治葡萄病害，1851 年开始用于防治羊虱，以后又用于防治介壳虫，1900 年以后得到广泛应用，至今仍为重要的药剂。



褐色液体，具有强烈的臭蛋气味，密度 (15.5℃) 1.28g/cm<sup>3</sup>，主要成分为五硫化钙，并含有多种多硫化物和少量硫酸钙及亚硫酸钙。呈碱性反应，有很强的腐蚀性，易溶于水，遇酸易分解。在空气中易被氧化，生成游离的硫黄及硫酸钙；遇二氧化碳会生成碳酸钙沉淀。反应如下：



生石灰、硫黄加水熬煎制成。常用的配制比例：生石灰 1 份，硫黄 2 份，水 10~15 份。最好用白色块状的生石灰，如用消石灰则用量要增加 1/3，且制成的石硫合剂质量较差。硫黄的纯度应在 98.5% 以上。如若磨硫黄时，要加 1% 过磷酸钙水溶液，以防着火。



上述物料调制均匀放入铁锅内，标定水位高度后点火加温熬煮，不断搅拌下随时用开水补足蒸发掉的水分，30~45min 后，药液呈暗红色或深褐色时熄火，冷却后过滤，得红棕色原液，并用陶瓷器皿盛装，备用。

45% 晶体石硫合剂 黄色结晶固体。

| 指标名称      | 指 标    |
|-----------|--------|
| 四硫化钙含量, % | ≥ 45.0 |
| 水不溶物, %   | ≤ 1.0  |

30% 固体石硫合剂 深绿色固体。

| 指标名称      | 指 标    |
|-----------|--------|
| 多硫化钙含量, % | ≥ 30.0 |
| 水不溶物, %   | ≤ 15.0 |

石硫合剂

| 指标名称                          | 指 标    |
|-------------------------------|--------|
| 多硫化钙含量, %                     | ≥ 29.0 |
| 密度 (15.5℃), g/cm <sup>3</sup> | 1.28   |

该药剂对人的皮肤有强腐蚀性，并刺激眼睛和鼻。29% 石硫合剂对大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 1210mg/kg，大白鼠急性经皮毒性 LD<sub>50</sub> 为 4000mg/kg。

石硫合剂原液有腐蚀作用，如果皮肤或衣服沾着原液，要及时用水冲洗；用陶瓷器皿贮存，不能用铜、铅等器具存放。桃、梨、李、豆类等对药剂敏感，应先试用或在当地农业技术部门指导下使用。

石硫合剂喷布于植株上后，其中的多硫化钙在空气中经氧、水和二氧化碳的影响而发生一系列的化学变化，形成硫黄微粒而起杀菌作用，其效力比其他硫黄制剂高。

因其呈碱性，有侵蚀昆虫表皮蜡质层的作用，故可杀死介壳虫及其卵等蜡质层较厚的害虫。可防治多种病害，对锈菌和白粉菌引起的病害，防效尤佳；对红蜘蛛、锈壁虱也有较好的防治效果。不能与忌碱药剂（如对硫磷、代森锌等）混用，也不能与肥皂和波尔多液混用。在用过石硫合剂的植株上，隔 7~10d 才能再用波尔多液，5d 后才能用磷酸铅；喷过机油乳剂和波尔多液后要隔 20d 才能使用石硫合剂。

### 3. 有机杀菌剂

1934 年 Tisdale, W. H. 等发现二甲基二硫代氨基甲酸酯类（福美类）杀菌剂以来，开辟了有机杀菌剂新领域，1943 年 Dimond, A. E. 等发现亚乙基双二硫代氨基甲酸盐类（代森类）杀菌剂，1952 年 Kittleston, A. R. 发现三氯甲硫基类杀菌剂（克菌丹等）后，有机杀菌剂取得明显发展，它们均属保护性杀菌剂。1966 年 Von Schmeling, B. 和 Kulka, M. 发现萎锈灵的内吸杀菌活性后，有机内吸杀菌剂取得迅速发展。到目前为止，相继商品化的有机杀菌剂品种已达数百种，其中还有取代苯类、元素有机化合物类、苯并咪唑类、硫脲类、三唑类、吗啉类、N-丁酰苯胺类、嘧啶类、苯内氨酸类以及其他杂环类等。在此按二硫代氨基甲酸盐或酯类杀菌剂（表 1）、三氯甲硫基类杀菌剂（表 2）、金属有机杀菌剂（表 3）、其他保护性杀菌剂、苯并咪唑类杀菌剂、三唑类杀菌剂（表 4）、N-丁酰苯胺类杀菌剂、嘧啶类杀菌剂、吗啉类杀菌剂、杂环类杀菌剂、有机磷杀菌剂、苯丙氨酸类杀菌剂分类介绍有代表性的杀菌剂品种。

#### 3.1. 保护性杀菌剂

此类杀菌剂是在病原菌侵染前先在寄主表面施用，即达到防病目的。相对于内吸杀菌剂，将其他杀菌剂统称为非内吸性杀菌剂，无论内吸杀菌剂还是非内吸杀菌剂均可具有保护作用、治疗作用（在病原菌侵入寄主体内后的潜伏期施药，使菌体繁殖终止或不能形成新的孢子）和铲除作用（即使形成新孢子也能杀死）。早期开发的福美类、代森类、三氯甲硫基类杀菌剂均属于保护性杀菌剂，而后相继开发了许多其他类型的品种。在此仅介绍几个有代表性的品种。其他类型的保护性杀菌剂，见表 1、表 2、表 3 和表 4。

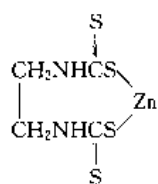
##### 3.1.1. 二硫代氨基甲酸盐类杀菌剂

3.1.1.1. 代森锌<sup>[3]</sup> 代森锌（zineb）[12122-67-7]（I），C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Zn，分子量 275.7。亚乙基双二硫代氨基甲酸锌 [zine ethylenebis (dithiocarbamate)]。

Heuberger, J. M. 和 Manns, T. F. 首先报道其杀菌活性，1943 年由美国罗姆-哈斯公司（Rohm & Haas Co.）和杜邦公司开发。

表 1 二硫代氨基甲酸酯类杀菌剂

| 中文通用名 | 英文通用名                 | 结 构 式                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | CAS 登录号      | 用 途                                                                                     | 备 注                                                               |
|-------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 代森钠   | nabam<br>nabame       | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{CNHCSNa} \\   \\ \text{H}_2\text{CNHCSNa} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                              | [142 59 6]   | 对苹果黑星病, 芹菜早疫病, 豌豆立枯病, 玉米大斑病有防效                                                          | 杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours & Co.) 和罗姆-哈斯公司(Rohm & Haas Co.) 开发 |
| 代森锌   | zineb<br>zinebe       | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{CNHCS} \\   \\ \text{H}_2\text{CNHCS} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{Zn}$                                                                                                                                                                                                                                        | [12122-67 7] | 对多种作物有保护性杀菌作用, 用于叶部和果实, 如防治马铃薯和番茄疫病、霜霉病、锈病以及葡萄孢属菌引起的病害。除对代森锌敏感的品系外, 一般无药害               | 罗姆-哈斯公司和杜邦公司开发                                                    |
| 代森锰   | maneb<br>manebe       | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{CNHC} \\   \\ \text{H}_2\text{CNHC} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{Mn}$                                                                                                                                                                                                                                          | [12427-38-2] | 以 1.5~2.0g/L 防治农作物、果树、观赏植物和蔬菜的许多真菌病害, 尤其是马铃薯和番茄的疫病、苣荬和葡萄的霜霉病                            | 杜邦公司和罗姆-哈斯公司开发                                                    |
| 代森锰锌  | mancozeb<br>mancozebe | $\left[ -\text{SCNHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCSMn}- \right]_x (\text{Zn})_y$                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | [8018-01 7]  | 以 1.4~1.9kg 有效成分/hm <sup>2</sup> 用于许多作物, 对叶部病害有保护性杀菌作用, 包括由致病疫霉引起的马铃薯晚疫病、番茄早疫病、苹果和梨的黑星病 | Rohm & Haas Co. 和 E. I. du Pont de Nemours & Co. 开发               |
| 代森联   | metiram               | $\left[ \left( \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{NHCS} \\   \\ \text{CH}_2\text{NHCS} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)_n \left( \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{NHC} \\   \\ \text{CH}_2\text{NHC} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \text{Zn} \right)_m \right]_x$ <p><math>n : m = 1 : 3, x</math> 为未知, 含锌 18%</p> | [9006-42-2]  | 用于叶部喷洒的非内吸性杀菌剂。用来防治苹果黑星病, 番茄炭疽病, 早疫病、晚疫病等                                               | 巴斯夫公司(BASF AG) 开发                                                 |
| 福美双   | thiram<br>thirame     | $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{NC}-\text{SS}-\text{CN}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                      | [137-26-8]   | 主要用于处理种子和土壤, 防治禾谷类白粉病、黑穗病及蔬菜病害。与多菌灵、甲基硫菌灵等混用, 是良好的种子处理剂                                 | 杜邦公司和拜耳公司(Bayer AG) 开发                                            |
| 福美铁   | ferbam<br>ferbame     | $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCS}-\text{Fe}-\text{SCN}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCS}-\text{S} \end{array}$                                                                                                                                                                 | [14484-64-1] | 主要用于叶部的保护性杀菌剂, 对作物无药害。以 175g/100L 防治桃缩叶病等真菌病害                                           | 杜邦公司开发                                                            |
| 福美锌   | ziram<br>zirame       | $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCS}-\text{Zn}-\text{SCN}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                    | [137 30 4]   | 主要用于果树和蔬菜的保护性杀菌剂, 防治由链格孢属菌和壳针孢属菌引起的病害, 除对锌敏感的植物, 一般无药害。还可作鸟和鼠的驱避剂                       | 杜邦公司开发                                                            |
| 福美砷   | asomate               | $\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ [(\text{CH}_3)_2\text{NCS}]_3\text{As} \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                          |              | 对苹果腐烂病有特效, 还可防治葡萄白粉病、梨黑星病、水稻稻瘟病、玉米大斑病、大豆灰斑病等                                            | 日本庵原农药株式会社开发                                                      |

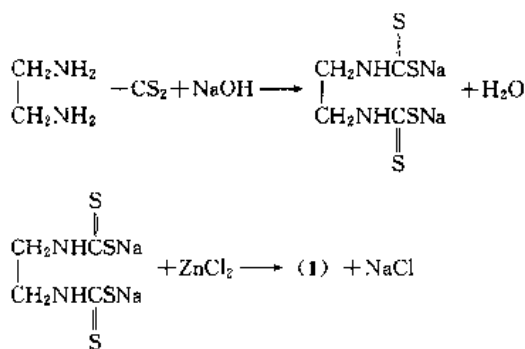


(1)

纯品为白色粉末,原药为淡黄色或灰白色粉末,是代森钠水溶液与可溶性锌盐溶液的沉淀产物,含量 95% 以上,有臭鸡蛋味。熔点前分解,闪点为 138~143℃。难溶于水(室温下溶解度约 10mg/L),不溶于大多数有机溶剂,但能溶于吡啶。对光、热、湿气不稳定,容易分解,放出二硫化碳;遇碱性物质或含铜、汞的物质,均易分解,放出二硫化碳而减效。挥发性小,不宜贮存在潮湿和高温处。

在 10% 乙二胺溶液中,搅拌下,利用汽水混合器调节温度在 20~25℃,在 20~25min 内加入一定量的二硫化碳,然后将反应釜内温度升至 30±2℃,pH 为 9 时开始分批加入碱控制 pH9.0~9.5。加碱毕,继续反应。若取样溶于水无油珠即为反应终点。冷却后,出料,得 18.5% 代森钠水溶液。

将上述 18% 左右代森钠水溶液在搅拌下,加水稀释至 9%,加 3% 盐酸,调节 pH 为 6。用水吸收酸化过程中生成的硫化氢。然后将其加入到一定量的 10% 氯化锌水溶液中,釜内温度升至 40~45℃,加毕,继续反应约 40min,停止搅拌,取样过滤,滤液内加氯化锌不生成白色沉淀即为终点。物料经压滤机压滤,滤饼即为代森锌产品,每次用干品重量 12 倍的水洗去氯离子,共洗 3 次,滤饼在 60℃/93.3kPa(700mmHg)下干燥,纯度 88.8%。反应如下:



也可制成代森铵,然后将代森铵和氯化锌加入水中,搅拌下于 20~25℃ 反应 1.5h,过滤,水洗,水洗至 5% 氯化锌溶液检查无白色沉淀为止,滤饼真空干燥,得代森锌原药。通常加工成 80% 可湿性粉剂。每吨产品需 234kg 乙二胺(98%)、600kg 二硫化碳(98%)、642kg 液碱(40%)、1100kg 硫酸锌(98%)或 530kg 氯化锌。

原药 灰白色或浅黄色粉状物(HG 2-1462-82)。

| 指标名称      |   | 指 标  |      |
|-----------|---|------|------|
|           |   | 一级品  | 二级品  |
| 有效成分含量, % | ≥ | 90.0 | 85.0 |
| 水分含量, %   | ≤ | 2.0  | 2.0  |

80% 可湿性粉剂 灰白色或浅黄色粉状物(HG 2-1463-82)。

| 指标名称             | 指 标    |
|------------------|--------|
| 有效成分含量, %        | ≥ 80.0 |
| 水分含量, %          | ≤ 2.0  |
| 细度(通过 325 目筛), % | ≥ 96   |
| 润湿时间, min        | 5.0    |
| pH 值             | 6~8    |

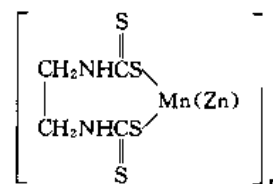
大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 5200mg/kg 以上。鲤鱼 LC<sub>50</sub>(48h) > 40mg/L, 对人的皮肤和粘膜有刺激作用。对植物安全, 不易引起药害。一日允许摄入量(ADI) 为 0.005mg/kg。降解产物中的亚乙基硫脲, 经动物试验, 导致鼠的甲状腺肿大。

本药剂不可与铜、汞药剂和碱性药剂混合使用; 贮存于干燥阴凉处, 防止吸潮或受热, 以免分解失效; 使用时防止药液进入眼、口、鼻, 以防刺激粘膜。

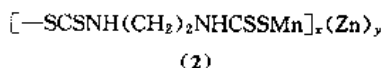
叶面用保护性杀菌剂, 主要用于防治麦类、蔬菜、葡萄、果树和烟草等的多种真菌病害。在作物发病初期, 施用 80% 可湿性粉剂的 500~800 倍稀释液 50~75kg, 每隔 7~10d 喷药液一次。如 600 倍悬浮液可防治白菜霜霉病, 黄瓜霜霉病, 番茄炭疽病, 马铃薯晚疫病, 葡萄白腐病、黑斑病, 苹果、梨黑星病, 苹果炭疽病; 700 倍悬浮液可防治甜菜褐斑病, 水稻叶枯病, 小麦锈病等。

3.1.1.2. 代森锰锌<sup>[4~7]</sup> 代森锰锌(mancozeb) [8018-01-7] (2), (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>MnN<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(Zn)<sub>y</sub>, 分子量 (264.2)<sub>x</sub> · (65.4)<sub>y</sub>。代森锰与锌离子的配位化合物(锰 20% 和锌 2.5%) [manganese ethylene bis (dithiocarbamate) (polymeric) complex with zinc salt]。

1961 年由罗姆-哈斯公司和杜邦公司开发。



或

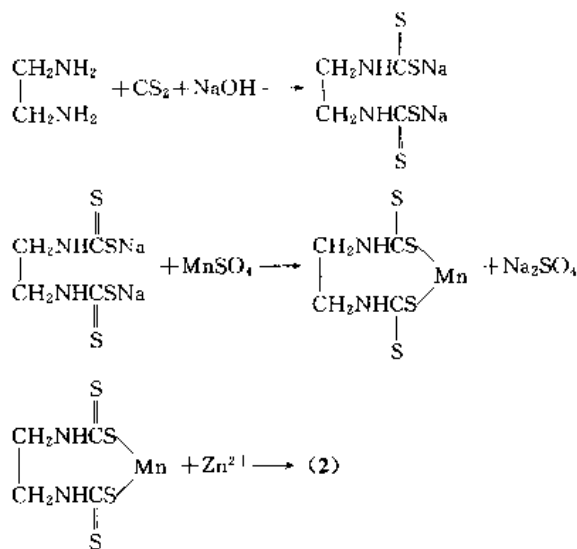


灰黄色粉末, 熔点(136℃) 以下分解, 蒸汽压可忽略不计, 闪点 137.8℃ (泰格开杯)。不溶于水及大多数有机溶剂。在 35℃ 贮存时, 每月失重 0.18%, 在高温时遇潮湿和遇酸则分解。在通常条件下贮存稳定。

乙二胺与二硫化碳、氢氧化钠反应, 生成亚乙基双二硫代氨基甲酸钠(代森钠, 详见代森锌制法)。然后与等



量浓硫酸锰溶液反应,生成浆状代森锰液,最后与硫酸锌(或硝酸锌)溶液反应,经喷雾干燥,即得代森锰锌。通常制成50%、70%可湿性粉剂和40%乳粉。每吨产品需310kg 乙二胺(98%)、780kg 二硫化碳(99%)、420kg 氢氧化钠(30%)、860kg 硫酸锰(98%)、180kg 硫酸锌(96%)。反应如下:



原药

| 指标名称                        | 指 标    |
|-----------------------------|--------|
| 代森锰锌含量, %                   | ≥ 82.0 |
| 锰含量, %                      | ≥ 17.0 |
| 锌含量, %                      | ≥ 2.0  |
| 水分含量, %                     | ≤ 1.0  |
| 稳定性 (54±2℃贮存<br>2周的总分解率), % | < 10.0 |

70%可湿性粉剂

| 指标名称                        | 指 标    |
|-----------------------------|--------|
| 代森锰锌含量, %                   | ≥ 70.0 |
| 锰含量, %                      | ≥ 14.0 |
| 锌含量, %                      | ≥ 1.7  |
| 细度 (通过44nm筛), %             | ≥ 95   |
| 悬浮率, %                      | ≥ 60   |
| 水分含量, %                     | ≤ 3.0  |
| 润湿时间, min                   | ≤ 1.0  |
| 稳定性 (54±2℃贮存<br>2周的总分解率), % | < 10   |

50%可湿性粉剂

| 指标名称      | 指 标    |
|-----------|--------|
| 代森锰锌含量, % | ≥ 50.0 |
| 锰含量, %    | ≥ 10.0 |
| 锌含量, %    | ≥ 1.2  |
| 悬浮率, %    | ≥ 60   |
| 水分含量, %   | ≤ 3.0  |

大白鼠急性经口LD<sub>50</sub>>8000mg/kg, 对皮肤和粘膜

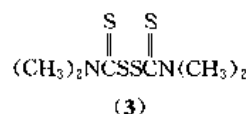
有刺激作用。鲤鱼LC<sub>50</sub> (48h) 为4.0mg/L, 蝌蚪LC<sub>50</sub> (48h) 为3.5mg/L, 小龙虾LC<sub>50</sub> (72h) >40mg/L。对人的ADI为0.005mg/kg。允许残留量(mg/L): 果实1.0, 蔬菜0.4(黄瓜、番茄为1.0), 甘薯0.2, 豆类0.1, 甜菜0.1。

应贮藏在干燥阴凉处, 防止吸潮。喷药时药液要均匀, 否则得不到应有的效果; 该药剂对人体粘膜有刺激性, 施药时勿使药液进入眼、口、鼻内; 最好不要与含铜制剂混用, 可轮换使用。如误服中毒, 应催吐、洗胃和导泻, 并进行对症治疗。

广泛应用于蔬菜、果树、花卉、粮食及其他经济作物上藻菌纲和半知菌类所引起的霜霉病、斑病、疫病、赤霉病等。先用少量水将药品湿润调成糊状, 再用水稀释至所需浓度进行喷雾; 亦可拌种, 加细土穴施或沟施。一般在发病前或发病初期施药。以1.4~1.9kg有效成分/hm<sup>2</sup>施用, 可有效地防治马铃薯晚疫病、番茄炭疽病、苹果和梨黑星病等。也可与某些内吸杀菌剂混用, 延长持效期。

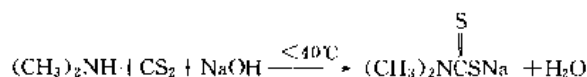
3.1.1.3. 福美双<sup>[8~11]</sup> 福美双(thiram) [137-26-8] (3), 又名秋兰姆, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 分子量240.4。四甲基秋兰姆二硫化物[tetramethylthiuram disulphide, tetramethylthiuram disulfide, bis(dimethylthiocarbamoyl)disulphide]。

Tisdale, W. H. 和 Flenner, A. L. 首先介绍其杀菌活性, 1941年由杜邦公司和拜耳公司开发。

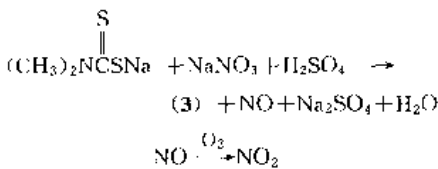


纯品为无色结晶, 熔点146℃, 密度(20℃)1.29g/cm<sup>3</sup>, 室温下蒸气压忽略不计。溶解度(室温下): 约30mg/L水, 80g/L丙酮, 230g/L氯仿, <10g/L乙醇。长期接触空气、遇热和潮湿均会发生一些变质。

在3000L反应釜中, 加入1800kg水, 开动搅拌机, 然后加入40%氢氧化钠323kg、40%二甲胺364kg, 而后慢慢加入二硫化碳250kg, 控制反应温度不超过40℃, 二硫化碳加完之后继续搅拌反应30min, 得福美钠溶液, 加入亚硝酸钠水溶液, 供下步合成福美双, 含量14.5~15.5%。反应如下:



在5000L合成反应釜中加水1500kg, 开动搅拌机, 将浓硫酸缓慢放入釜中, 搅拌3~5min后开动氧化氮回收设备, 然后均匀快速加入福美钠溶液1500kg, 搅拌10min后测pH值, 当pH1~2时结束反应。待氧化氮排完后将物料放入高位槽, 过滤, 洗涤, 甩干, 烘干, 与福美锌、福美甲肿一同配制退菌特。产品纯度>95%。反应如下:



一般加工成 50%可湿性粉剂。每 t 产品需 412kg 二甲胺(折 100%)、二硫化碳(98%)720kg、液碱(折 100%)800kg、硫酸(折 100%)1200kg。  
原药 白色至淡黄色粉末。

| 指标名称                | 指 标    |
|---------------------|--------|
| 有效成分含量, %           | ≥ 95.0 |
| 熔点, ℃               | ≥ 140  |
| 水分含量, %             | ≤ 1.0  |
| 细度 (通过 149μm 孔网), % | 100    |

50%可湿性粉剂

| 指标名称              | 指 标    |
|-------------------|--------|
| 有效成分含量, %         | ≥ 50.0 |
| 水分含量, %           | ≤ 3.0  |
| 悬浮率, %            | ≥ 60   |
| 润湿时间, min         | 1      |
| pH 值              | 6~7    |
| 细度 (通过 200 目筛), % | 95     |

大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 780~865mg/kg, 小白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 1500~2000mg/kg, 兔急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 210mg/kg。对人的皮肤和眼睛有刺激作用。慢性饲喂试验的无作用剂量: 大白鼠 <250mg/kg 饲料 [2.5mg/(kg·d)], 狗 200mg/kg 饲料 [每天 5.0mg/(kg·d)]。LC<sub>50</sub>(48h): 蓝鳃 0.23mg/L, 鲤鱼 4mg/L, 鳊 0.13mg/L。对人的 ADI 为 0.005mg/kg。

应贮存在干燥通风处, 勿近火源。不可与含铜、汞及碱性药剂混用; 要避免药液触及眼睛和皮肤, 施药时应配戴口罩, 施毕用肥皂洗手和面部。误服者应迅速催吐、洗胃, 并对症治疗。

主要用于处理种子和土壤, 防治禾谷类白粉病、黑穗病及蔬菜病害。与多菌灵、甲基硫菌灵等混用, 是良好的种子处理剂。20%福美双与 20%拌种灵复配的 40%拌种双可湿性粉剂, 雄、雌大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 分别为 3830、3160mg/kg, 每 100kg 种子用有效成分 40~80g 拌种, 防治小麦黑穗病, 用有效成分 120~200g 拌种, 防治高粱黑穗病, 用有效成分 200g 拌种, 防治棉花苗期病害, 用 2500mg/L 药液拌种, 防治红麻炭疽病。

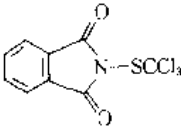
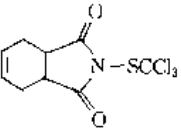
3.1.2. 三氯甲硫基类杀菌剂

此类杀菌剂是含三氯甲硫基的多种衍生物, 如酰胺、酰肼胺、酰肼、醇类、酚类、硫醇类、磺酰胺类、硫代磺酰胺类以及黄原酸、杂环类等。其中酰胺类衍生物最重要, 如克菌丹、灭菌丹、敌菌丹等 (见表 2)。

3.1.3. 有机汞、砷类杀菌剂

1913 年 Riehm, E. 首先用有机汞化合物处理种子防治小麦黑穗病, 1914 年后用醋酸苯汞 (赛力散) 进行种子处理和以石灰粉稀释喷粉防治水稻稻瘟病, 1929 年德国杜邦公司生产的氯化乙基汞 (西力生) 用于拌种防治麦类黑穗病、条斑病, 其与五氯硝基苯制成五四合剂, 拌种防治棉花立枯病和炭疽病。上述药剂曾大量使用, 后来发现在稻米中有汞残留, 另外日本的水俣病明确是因摄取被甲基汞化合物污染的鱼贝类所致, 从而采取了严格的限

表 2 三氯甲硫基类杀菌剂

| 中文通用名 | 英文通用名               | 结 构 式                                                                               | CAS 登录号    | 用 途                                                                                                                                                           | 备 注                                                                           |
|-------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 灭菌丹   | folpet<br>(folpel)  |  | [133-07-3] | 本品为保护性杀菌剂, 可预防多种作物病害, 其中包括马铃薯晚疫病和白粉病、叶锈病、叶斑病。亩使用剂量为 0.15~0.77kg 原药。对作物无药害, 但施于梨树时有轻度药害                                                                        | 相继由标准油品开发公司 (Standard Oil Development Co.) 和奇弗龙化学公司 (Chevron Chemical Co.) 开发 |
| 克菌丹   | captan<br>(captane) |  | [133-06-2] | 防治苹果疮痂病、黑星病, 梨黑星病, 葡萄蔓霜霉病、黑腐病, 苹果灰霉病, 用 50%可湿性粉剂的 300~500 倍液喷施; 防治番茄、马铃薯疫病, 瓜类炭疽病、白粉病、霜霉病, 蔬菜病害, 烟草疫病, 麦类锈病、赤霉病, 水稻苗立枯病等, 用 400~500 倍液 (亩用 75~750g 原药) 喷施。可拌种 | 相继由标准油品开发公司和奇弗龙化学公司开发                                                         |

续表

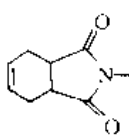
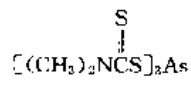
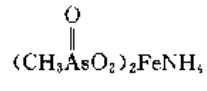
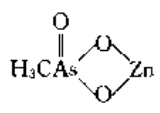
| 中文通用名 | 英文通用名                   | 结 构 式                                                                             | CAS 登录号     | 用 途                                                                                | 备 注           |
|-------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 敌菌丹   | captafol<br>(difolatan) |  | [2425-06-1] | 本品为保护性杀菌剂,以 0.2% 浓度进行叶面处理,广泛用于防治番茄叶和果实的病害,马铃薯枯萎病,咖啡仁果病害以及其他农业、园艺和森林作物的病害。也可用作木材防腐剂 | 奇弗龙化学公司<br>开发 |

表 3 有机砷类杀菌剂

| 中文通用名          | 英文通用名                    | 结 构 式                                                                               | CAS 登录号 | 用 途                                                                              |
|----------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 福美砷            | Asomate                  |    |         | 本品具有保护和治疗作用,持效期较长,对苹果腐烂病有特效,还可防治各种白粉病、葡萄白粉病、梨黑星病、水稻稻瘟病、玉米大斑病、大豆灰斑病等,对山楂红蜘蛛也有一定防效 |
| 甲基砷酸铁铵<br>(田安) | MAFA                     |   |         | 本品主要用于防治水稻纹枯病,在水稻拔节至孕穗前施用一次,孕穗期间施一次,看病情在灌浆期还可施一次                                 |
| 甲基砷酸锌          | zinc methane<br>arsonate |  |         | 本品主要用来防治水稻纹枯病,能有效地抑制纹枯病的蔓延与发展,促进水稻增产                                             |

制措施,与此同时成功地开发了农用抗生素和有机磷类杀菌剂等,导致有机汞杀菌剂禁用,中国于 1972 年停止生产有机汞制剂。

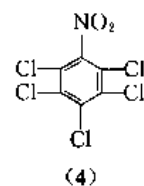
1931 年德国拜耳公司首先推出种子处理剂甲基砷化砷 (Asazine), 1953 年该公司又推出福美甲砷 (Urbacide), 1956 年日本最早使用福美甲砷防治水稻纹枯病,而后日本在筛选防治水稻纹枯病杀菌剂的研究中,又开发一些有机砷杀菌剂,如田安 (MAFA, 甲基砷酸铁铵, 日本组合化学工业株式会社)、月桂砷 (MALS, 日本北兴化学工业株式会社)、黄原砷 (mongalit, 日本三井株式会社)。中国 60 年代也相继投产了田安、甲基砷酸锌 (又名稻脚青)、福美砷、福美甲砷等有机砷杀菌剂。由于砷制剂的残留问题,70 年代以后使用受到限制,目前生产的品种不多,产量也不大。中国目前生产的有机砷杀菌剂见表 3。

### 3.1.4. 其他保护性杀菌剂

3.1.4.1. 五氯硝基苯<sup>[12]</sup> 五氯硝基苯 (quin  
tozene, pentachloronitrobenzene) [82-68-8] (4),

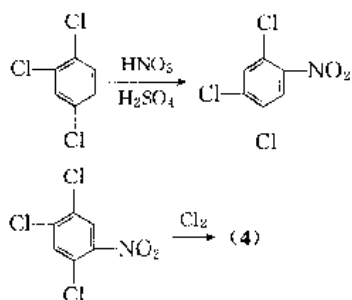
$C_6Cl_5NO_2$ , 分子量 295.3。

1930 年德国法本公司 (L. G. Farbenindustrie AG, 现为拜耳公司) 开发, 1950 年后美国及其他国家亦进行了生产。



纯品为无色针状结晶, 熔点 146℃, 密度 (25℃) 1.718g/cm<sup>3</sup>, 25℃ 蒸气压 1.8Pa。不溶于水, 溶于苯、二硫化碳、氯仿, 25℃ 乙醇中溶解度约 20g/kg。其化学性质稳定, 不易挥发, 不易水解和氧化, 也不受日光、温度和酸碱度的影响, 在土壤中相当稳定。在 pH≤7 条件下能与所有农药混配, 不腐蚀容器。原药为黄色或灰白色粉末, 纯度≤98.5%, 熔点 142~145℃。

由 1,2,4-三氯苯硝化制得 2,4,5-三氯硝基苯。以碘为催化剂, 氯磺酸为溶剂, 将 2,4,5-三氯硝基苯与氯气在 80~85℃ 反应。反应如下:



溶剂氯磺酸的用量为三氯硝基苯重量的 1~3 倍,碘用量为三氯硝基苯重量的 0.2~0.3%,通氯过量至 1%。然后冷却至 30℃,滤出五氯硝基苯,用 80~90℃热水洗至中性,70℃下干燥,可得含量 98~99%的产品,收率 94%。该法有单耗高、腐蚀强等问题。另一方法是用二氯苯直接硝化、氯化,制得五氯硝基苯,含量大于 70%。或者用二氯苯在铁粉存在下用氯气氯化,制得四氯苯,而后在硫酸存在下,用硝酸硝化,制得四氯硝基苯,最后在碘存在下用氯气氯化,即制得五氯硝基苯。

原粉 浅黄色结晶固体 (HG 2-84—83)。

| 指标名称              | 指 标    |
|-------------------|--------|
| 有效成分含量, %         | ≥ 95.0 |
| 水分含量, %           | ≤ 1.5  |
| 细度 (通过 200 目筛), % | ≥ 95   |
| 酸度 (以硫酸计), %      | ≤ 1.0  |
| 六氯苯含量, %          | ≤ 0.4  |

40% 粉剂 (HG 2-85—83)

| 指标名称              | 指 标    |
|-------------------|--------|
| 有效成分含量, %         | ≥ 40.0 |
| 水分含量, %           | ≤ 1.5  |
| 细度 (通过 200 目筛), % | ≥ 95   |
| pH 值              | 5~6    |
| 六氯苯含量, %          | ≤ 6.0  |

大白鼠急性经口毒性  $LD_{50} > 12000 \text{ mg/kg}$ ; 原药大白鼠急性经口毒性  $LD_{50}$  为  $1700 \text{ mg/kg}$ , 家兔急性经皮毒性  $LD_{50} > 4000 \text{ mg/kg}$ 。鲤鱼  $LC_{50}$  (48h) 为  $10 \sim 40 \text{ mg/L}$ , 泥鳅  $LC_{50}$  (48h)  $> 1000 \text{ mg/L}$ 。两年饲喂试验的无作用剂量: 大白鼠  $25 \text{ mg/kg}$  饲料, 狗  $30 \text{ mg/kg}$  饲料。对人的 ADI 为  $0.007 \text{ mg/kg}$ 。麦、杂粮、果实、蔬菜、甜菜允许残留量为  $0.08 \text{ mg/kg}$ , 甘薯为  $0.1 \text{ mg/kg}$ 。作用机制为抑制细菌细胞的有丝分裂。

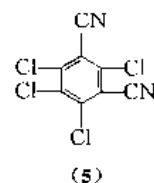
施用时必须防止粉剂与幼苗接触, 以免产生药害; 不得与食物、种子、饲料混放; 贮运中要防止潮湿, 应保持干燥和通风良好, 以免结块; 拌过药的种子不能再做饲料和食用, 并避免皮肤与药粉长期接触, 防止吸入体内, 以免中毒。如误服中毒, 可采用对症治疗。

以 400、200g 有效成分/100kg 种子拌种, 可防治棉花苗期病害 (如立枯病、炭疽病)、小麦黑穗病等; 以 9~15kg 有效成分/ $\text{hm}^2$ 、33.2kg 有效成分/ $\text{hm}^2$  进行土壤

消毒, 可防治马铃薯疮痂病等、茄子猝倒病。

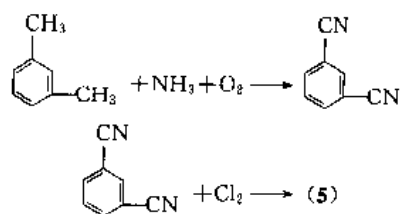
3.1.4.2. 百菌清<sup>[13~15]</sup> 百菌清 (chlorothalonil) [1897-45-6] (5),  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{N}_2$ , 分子量 265.9。2,4,5,6-四氯-1,3-苯二甲腈 (四氯间苯二腈) (tetrachloroisophthalonitrile)。

Turner, N. J. 等首先介绍其杀菌活性, 1963 年由美国钻石制碱公司 (Diamond Alkali Co., 现为 SDS Biotech.) 开发。



纯品为无色无味结晶, 熔点  $250 \sim 251^\circ\text{C}$ , 沸点  $350^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  蒸气压  $1.3 \text{ Pa}$ 。溶解度 ( $25^\circ\text{C}$ ):  $0.5 \text{ mg/kg}$  水,  $20 \text{ g/kg}$  丙酮、丁酮、二甲亚砜,  $30 \text{ g/kg}$  环己酮、二甲基甲酰胺,  $< 10 \text{ g/kg}$  煤油,  $80 \text{ g/kg}$  二甲苯。原药 (纯度约 98%) 为淡黄色结晶, 并稍有刺激气味。在通常贮存条件下稳定, 对碱和酸性水溶液以及对紫外光线的照射都是稳定的, 无腐蚀作用。

将活性炭于  $100^\circ\text{C}$  左右先经真空干燥, 趁热倒入同体积的加热至  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  的二氯化铁水溶液 (浓度为 18%), 并加入少量盐酸, 搅拌一定时间, 然后在搅拌下蒸去一半水, 冷至室温, 过滤, 烘干, 备用。上述催化剂加入反应釜后, 先升温至  $100^\circ\text{C}$  左右, 通入氮气, 并逐步升温至反应温度  $280 \sim 360^\circ\text{C}$ , 继续通氮, 以除去催化剂中的水分, 然后改通氯气预氯化。粉状间苯二腈于熔融釜中预熔后放入气化器中, 氯气经干燥计量后通入氯化器底部, 带出间苯二腈蒸气。氯气经干燥计量后与气化器出来的间苯二腈蒸气一并通入氯化反应器的预反应段底部, 经主催化段进行反应, 反应后的混合气进入冷凝器, 少量未冷凝产品由捕集器收集。氯气与间苯二腈的摩尔比为 12:1。间苯二腈由间二甲苯、氨、氧反应制得。反应如下:



连续化制法是, 将纯度超过 99% 的熔融的间苯二腈以  $0.5 \text{ kmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$  于  $170^\circ\text{C}$  送入活性炭流化床反应器中, 用氯气氯化, 氯和氮气的混合物以  $11 \text{ kmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$  在  $25^\circ\text{C}$  使其蒸发, 氯气与间苯二腈的摩尔比为 15:1, 由于熔融物的蒸发, 气体混合物的温度立即降至  $170^\circ\text{C}$ , 所有的间苯二腈变成蒸气状态。将气体混合物通入催化剂床, 将一部分反应热从流化床除去, 使流化床的温度和由该

流化床放出的气体温度控制在 350℃ 左右。过滤活性炭粉后, 将流出气体进入冷却室, 气体冷却至 40℃, 收集氯化产物, 得 0.49kg/h, 含量 98.5%。出售的产品有 75% 可湿性粉剂、10% 乳油、10% 油剂 (林业用)、10% 烟剂 (温棚用)、50% 胶悬剂。

原药 白色至灰白色或微黄色疏松粉末, 有微臭 (GB 9551-88)。

| 指标名称       | 指 标                           |
|------------|-------------------------------|
|            | 优级品    一级品    合格品             |
| 有效成分含量, %  | ≥ 96.0    90.0    85.0        |
| pH 值       | 5.0~7.0    5.0~7.0    5.0~7.0 |
| 表观密度, g/ml | ≤ 0.6    0.6    0.6           |
| 丙酮不溶物, %   | ≤ 0.3    0.3    0.3           |

75% 可湿性粉剂 疏松粉末, 不得有团块 (GB 9552-88)。

| 指标名称              | 指 标     |
|-------------------|---------|
| 有效成分含量, %         | ≥ 75.0  |
| 悬浮率, %            | ≥ 60    |
| 细度 (通过 320 目筛), % | ≥ 98    |
| 润湿性, min          | ≤ 2.5   |
| pH 值              | 5.0~8.5 |

#### 10% 乳油

| 指标名称         | 指 标    |
|--------------|--------|
| 有效成分含量, %    | ≥ 10.0 |
| 水分含量, %      | ≤ 0.5  |
| 酸度 (以硫酸计), % | ≤ 0.5  |
| 乳液稳定性        | 合格     |

#### 10% 油剂 (林业用)

| 指标名称         | 指 标    |
|--------------|--------|
| 有效成分含量, %    | ≥ 10.0 |
| 水分含量, %      | ≤ 0.3  |
| 酸度 (以硫酸计), % | ≤ 0.3  |
| 闪点, °C       | ≥ 70   |

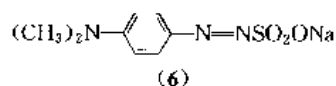
大白鼠急性经口毒性  $LD_{50} > 10000 \text{ mg/kg}$ , 小白鼠 3700mg/kg, 狗 5000mg/kg, 野鸭 21500mg/kg, 鹌鹑 5200mg/kg。兔急性经皮毒性  $LD_{50} > 10000 \text{ mg/kg}$ ; 以 100mg 一次施兔眼睛, 引起明显的刺激作用和角膜不透明。两年饲喂试验的无作用剂量: 大白鼠 60mg/kg 饲料, 狗 120mg/kg。LC<sub>50</sub> (48h): 虹鳟 0.25mg/L, 铜吻鳞鲶太阳鱼 0.39mg/L, 斑点叉尾鲟 0.43mg/L。果实、蔬菜、薯、豆类、茶、甜菜的允许残留量为 1.0ppm。对人的 ADI 暂订为 0.0005mg/kg (至 1987 年, 无新数据供参考)。百菌清作用机制主要是与真菌细胞中的 3-磷酸甘油醛脱氢酶作用, 与其中的半胱氨酸的蛋白质结合, 破坏酶的活性, 使细胞的新陈代谢受到破坏而失去生命力。

本品易燃、有毒, 贮运时应防止火源和日晒, 不得与食物、种子、饲料混放; 本品对鱼类有毒, 不得流入鱼场、湖泊和河流中; 对人的眼睛、粘膜和皮肤有刺激作用, 接触后立即用肥皂水洗净。如误服, 不要进行催吐, 让患者自然呕吐, 保持空气新鲜。

高效、广谱、安全的农、林用杀菌剂, 具有预防和治疗作用, 持效期长, 而且稳定。可以防治棉花立枯病、炭疽病, 花生锈病, 茶叶云纹叶枯病、心枯病、根腐病, 蔬菜、果类的疫病、霜霉病、白粉病, 橡胶炭疽病, 落叶松的早期落叶病、枯梢病等。防治黄瓜及其他瓜类霜霉病的用药量为有效成分 1237.5~2475g/hm<sup>2</sup>; 防治番茄、马铃薯早疫病和晚疫病及茄子、青椒早疫病为 1237.5~1687.5g/hm<sup>2</sup>; 防治菜豆、番茄、瓜类、青椒炭疽病为 1275~2325g/hm<sup>2</sup>; 防治初期发病的玉米大、小斑病为 1237.5~1575g/hm<sup>2</sup>; 防治葡萄炭疽病、白粉病等为 800~1250mg/L。安全间隔期为 14d。

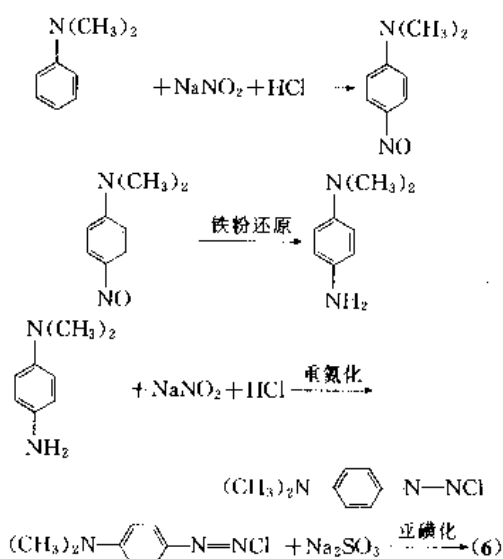
3.1.4.3. 敌磺钠<sup>[16]</sup> 敌磺钠 (fenamisosulf) [140-56-7] (6), 又名敌克松、地克松, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>3</sub>S, 分子量 251.2。对二甲氨基苯重氮磺酸钠 (sodium 4-dimethylaminobenzenediazosulphonate)。

Urbschat, E. 首先介绍其用作杀菌剂, 1958 年德国拜耳公司开发。



纯品为淡黄色结晶, 原药为黄棕色、无味粉末, 是制造香料的副产品, 200℃ 以上分解。25℃ 水中溶解度为 30g/L, 溶于二甲基甲酰胺、乙醇, 不溶于乙醚、苯、石油。纯品熔点 200℃ (分解), 其水溶液不稳定, 能自行缓慢地分解, 遇日光、高温和碱性物质能加快分解, 所以最好在傍晚或阴天施药。

N,N-二甲基苯胺和稍过量的亚硝酸钠于 0~5℃ 进行亚硝化, 加完亚硝酸钠后用铁粉还原, 制成对氨基-N,N-二甲基苯胺。然后过滤除去铁粉和生成的四氧化三铁, 滤液用亚硝酸钠于 0~5℃ 下进行重氮化。加完亚硝酸钠后再用亚硫酸钠进行亚磺化, 反应到终点便沉淀出敌磺钠, 原粉含量 98%, 也可以膏状物作为产品, 含量 55%。反应如下:



香兰素生产的废水中含有对氨基-*N,N*-二甲基苯胺,可用来生产敌磺钠,而且可省去亚硝化和还原两道工序。该废水先用氨水中和至pH 7~8,加热至40℃左右,沉降8~12h,清除沉淀的焦渣,用苯将中和液的对氨基-*N,N*-二甲基苯胺萃取出来,萃取液在130~135℃/21.3kPa(160mmHg)脱苯,然后在16.0kPa(120mmHg)下蒸馏至130~135℃,得到对氨基-*N,N*-二甲基苯胺精品,经亚硝酸钠重氮化和亚硫酸钠亚磺化,即得敌磺钠。通常加工成50%、70%可湿性粉剂。

原粉 黄棕色粉末。

| 指标名称      | 指 标  |
|-----------|------|
| 有效成分含量, % | 98.0 |
| pH 值      | 6~8  |

70%可湿性粉剂

| 指标名称      | 指 标    |
|-----------|--------|
| 有效成分含量, % | ≥ 70.0 |
| 水分含量, %   | ≤ 30.0 |
| pH 值      | 6~8    |

50%可湿性粉剂

| 指标名称      | 指 标    |
|-----------|--------|
| 有效成分含量, % | ≥ 50.0 |
| pH 值      | 6~8    |

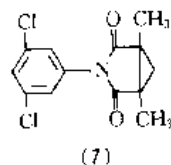
大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 60mg/kg; 豚鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 150mg/kg, 大白鼠急性经皮毒性 LD<sub>50</sub> > 100mg/kg。金鱼 LC<sub>50</sub> (24h) > 10mg/L, 鲤鱼 LC<sub>50</sub> (48h) 0.85mg/L。对皮肤有刺激性, 并有内吸作用。

贮存在干燥、通风、阴凉的仓库里, 防止日晒、雨淋, 防止散包染污其他物品。若误服, 立即用一大匙食盐加入一杯清水中饮下, 并使其呕吐, 重复多次, 或用食盐水洗胃至呕吐液清晰为止。

以 45~110g 有效成分/100kg 种子拌种, 可防治土壤中由腐霉菌属、疫霉菌属和丝霉菌属菌引起的病害。它是种子和土壤用杀菌剂, 有内吸作用, 根部和叶部均能吸收。

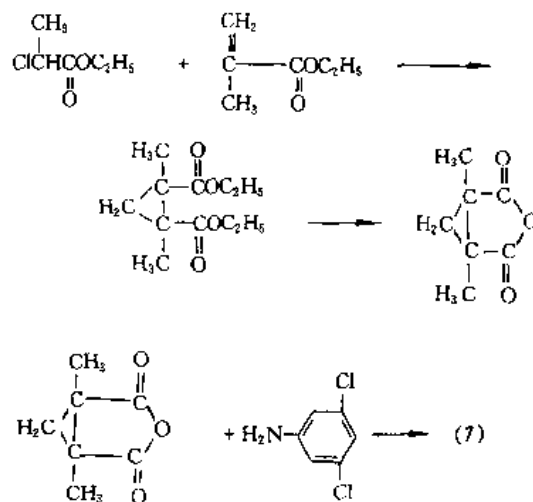
3.1.4.4. 腐霉利<sup>[17~19]</sup> 腐霉利 (procymidone) [32809-16-8] (7), 又名二甲基核利, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, 分子量 284.1。N-(3,5-二氯苯基)-1,2-二甲基环丙烷-1,2-二羧基亚胺 [N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboximide]。

Hisada, Y. 等首先介绍其杀菌活性, 1975 年由日本住友化学株式会社开发。



纯品为无色结晶, 熔点 166~167℃, 20℃蒸气压 10.5mPa, 25℃蒸气压 17.6mPa, 密度 1.452g/cm<sup>3</sup>。原药为白色或浅棕色结晶, 密度 (25℃) 1.42~1.46g/cm<sup>3</sup>, 熔点 164~166℃。25℃水中溶解度为 4.5mg/L, 微溶于四氯化碳、甲醇 (16g/kg)、乙醇, 易溶于丙酮、乙腈、二甲苯 (45g/kg)、氯仿、二甲基甲酰胺。在酸性条件下稳定, 在碱性条件下不稳定。

2-甲基丙烯酸乙酯依次与 2-氯丙酸乙酯和特丁醇钾、氢氧化钠、酞酐反应, 制得 1,2-二甲基环丙烷-1,2-二羧酸酐, 然后以苯为溶剂, 滴加 3,5-二氯苯胺的苯溶液, 立即析出中间体酰胺酸, 滴毕, 搅拌 30min, 减压蒸馏除去苯, 往残留物中加入酞酐和无水醋酸钠, 搅拌下在 100℃加热 30~60min, 减压蒸馏除去生成的酞酐和过量的酞酐, 用稀氢氧化钠溶液和水洗涤残渣, 干燥后得腐霉利, 熔点 165~167℃。通常加工成 50%可湿性粉剂、15%烟剂。反应如下:



50%可湿性粉剂 浅棕色粉末。

| 指标名称      | 指 标    |
|-----------|--------|
| 有效成分含量, % | ≥ 50.0 |
| 悬浮率, %    | > 50   |
| 润湿时间, min | 1      |

雄、雌大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 分别为 6800、7700mg/kg, 雄、雌小白鼠则分别为 7800、9100mg/kg。雄、雌大、小白鼠急性经皮毒性 LD<sub>50</sub> > 2500mg/kg。雄、雌小白鼠亚急性经口无作用剂量分别为 22.0、83.5mg/kg, 雄、雌大白鼠慢性经口无作用剂量分别为 1000、300ppm。蓝鳃鱼 LC<sub>50</sub> (96h) 10.25mg/L, 虹鳟鱼为 7.22ppm, 鲤鱼 LC<sub>50</sub> (48h) > 10mg/L, 水蚤 > 40mg/L。果实允许残留量为 3mg/kg, 蔬菜 2mg/kg, 薯类 0.2mg/kg, 豆类 2mg/kg。

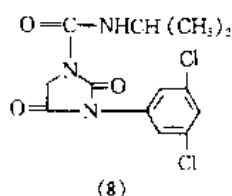
不能与碱性药剂混用, 也不宜与有机磷农药混配; 易产生抗药性, 宜与其他杀菌剂轮换使用; 皮肤沾污药液, 应立即用水、肥皂冲洗。眼睛溅入药液, 用大量水冲洗,

如误服,应洗胃,并防止入胃中物到气管和肺中,请医生对症治疗。

为具一定内吸活性的保护性杀菌剂,对旋孢腔菌属、长蠕孢属、葡萄孢属和核盘菌属菌有特效,用于田间作物、果树、观赏植物和蔬菜等,通常用量为0.5~1.0kg有效成分/hm<sup>2</sup>。也可用来防治果实和蔬菜贮藏时的腐烂病。对苯菌灵、甲基硫菌灵、多菌灵抗性病原菌也有效,可与此类杀菌剂交替使用。

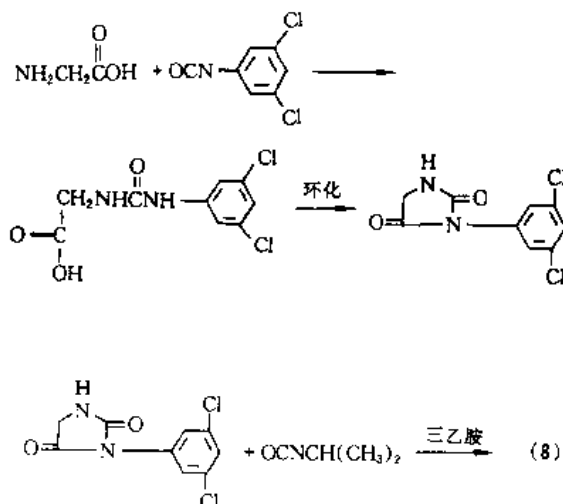
3.1.4.5. 异菌脲<sup>[19~22]</sup> 异菌脲 (iprodione) [36734-19-7] (8), C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, 分子量 330.2。3-(3,5-二氯苯基)-N-异丙基氨基甲酰基乙内酰脲[3-(3,5-dichlorophenyl)-N-isopropyl-2,4-dioximidazolidine-1-carboxamide]。

Lacroix, L. 等首先介绍其杀菌性质,1972年由罗纳-普朗克(Rhône-Poulenc)开发。



无色结晶体,熔点约136℃,20℃蒸气压<0.133mPa。溶解度(20℃):13mg/L水,25g/L乙醇、甲醇,100g/L二甲苯,160g/L甲苯,200g/L苯、氯苯,300g/L丙酮、苯乙酮,330g/L环己烷,500g/L二氯甲烷、二甲基甲酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮。在一般条件下贮存是稳定的,在碱性条件下不稳定,无腐蚀性。

甘氨酸(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)与3,5-二氯异氰酸苯酯反应,生成3-(3,5-二氯苯基)酰脲乙酸(或酯),接着环化,得3-(3,5-二氯苯基)乙内酰脲,熔点190℃,最后在三乙胺存在下,与异氰酸异丙酯反应,即制得异菌脲。反应如下:



如将0.019mol异氰酸异丙酯和0.054mol三乙胺的混合物加至0.045mol 3-(3,5-二氯苯基)乙内酰脲和150ml内酯溶液中,加热回流,冷却,减压蒸馏除去丙酮,所得残留物用250ml石油醚(沸点50~70℃)洗涤,经重结晶而得异菌脲。

50%可湿性粉剂 浅黄色粉末,表观密度0.2~0.5g/cm<sup>3</sup>。

| 指标名称      | 指 标    |
|-----------|--------|
| 有效成分含量, % | ≥ 50.0 |
| 润湿时间, min | ≤ 2    |
| 悬浮率, %    | > 70   |

25%悬浮剂 奶油色浆糊状物,密度1.010~1.030g/cm<sup>3</sup>,闪点>100℃。

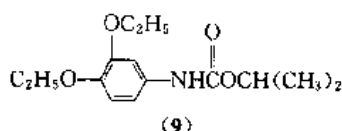
| 指标名称      | 指 标    |
|-----------|--------|
| 有效成分含量, % | ≥ 25.0 |
| 悬浮率, %    | > 70   |

急性经口毒性 LD<sub>50</sub>: 大白鼠 3500mg/kg, 小白鼠 4000mg/kg, 鹌鹑 930mg/kg, 野鸭 10400mg/kg。经皮试验的无作用剂量: 大白鼠 2500mg/kg, 兔 1000mg/kg。1.5年饲喂试验无作用剂量: 大白鼠 1000mg/kg 饲料, 狗 2400mg/kg 饲料。对蜜蜂实际无毒。鲤鱼 LC<sub>50</sub>(48h)为16.6mg/L, 水蚤 3.6mg/L。对人的 ADI 为 0.3mg/kg。对眼睛、皮肤无刺激作用。

应贮存在远离儿童、干燥通风处;施药后空包装应妥善销毁。喷药后不要吸烟和饮食,避免药液接触皮肤或眼睛,如已接触立即洗净。

异菌脲是广谱保护性杀菌剂,以0.5~1.0kg有效成分/hm<sup>2</sup>施于禾谷类、核果、浆果、蔬菜、观赏植物和葡萄,可有效地防治由灰葡萄孢、丛梗孢属、核盘菌属、小菌核菌属、交链孢属、丝核菌属、核瑚菌属、长蠕孢属、镰孢霉属、伏草菌属菌引起的病害。用于草皮的剂量为3~12kg/hm<sup>2</sup>,拌种剂量随作物不同而改变。

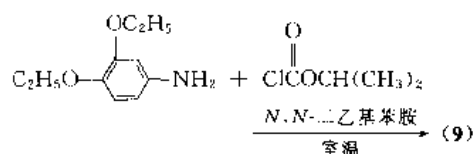
3.1.4.6. 乙霉威<sup>[23]</sup> 乙霉威 (diethofencarb) [87130-88-4] (9), 又名万霉灵, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>, 分子量 267.3。3,4-二乙氧基苯基氨基甲酸异丙酯 (isopropyl-3,4-diethoxyphenyl carbamate)。日本住友化学株式会社开发。



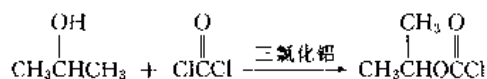
纯品为白色结晶,原药为无色至浅褐色固体,熔点100.3℃,25℃蒸气压为14.6mPa。溶解度(20℃):26.6mg/L水,1.3g/kg己烷,101g/kg甲醇,30g/kg二甲苯。K<sub>ow</sub>(正辛醇与水之间的分配系数)1050(25℃)。

在室温下,将3,4-二乙氧基苯胺、N,N-二乙基胺和氯代甲酸异丙酯在苯中搅拌反应3h,即制得乙霉威。

反应如下:



在10~20℃,向含有三氯化铝的异丙醇中加入液态光气,混合物搅拌4~6h,升温至50℃,再加热30min,除去光气,即制得氯代甲酸异丙酯。反应如下:



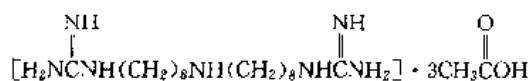
原药 含量90%以上。

雄、雌大、小白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50} > 5000\text{mg/kg}$ , 大白鼠急性经皮  $\text{LD}_{50} > 5000\text{mg/kg}$ , Ames 试验为阴性。鹌鹑和野鸭急性经口毒性  $\text{LD}_{50} > 2250\text{mg/kg}$ , 鱼毒  $\text{LC}_{50}$  (96h): 鲤鱼 8.31mg/L, 虹鳟  $> 18\text{mg/L}$ 。

本品与甲基硫菌灵混配制成65%甲霉灵(硫菌霉威)可湿性粉剂,与多菌灵混配制成50%多霉灵可湿性粉剂。本品与苯并咪唑类杀菌剂呈负交互抗性,既能防治抗性灰霉病菌,又能防治敏感性灰霉病菌,并具有预防和治疗作用、持效性和内吸性好等特点。防治黄瓜灰霉病、茎腐病,以12.5mg/L喷雾;防治甜菜叶斑病,以50mg/L喷雾;防治番茄灰霉病,以31mg/L喷雾;用于水果保鲜防治苹果青霉病时,加入500mg/L硫酸链霉素和展着剂浸泡1min,用量为500~1000mg/L。

3.1.4.7. 双胍辛酸盐<sup>[24]</sup> 双胍辛酸盐(iminoctadine)[13516-27-3],  $\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{N}_7$ , 分子量355.6; 三胍酸盐[39202-40-9](10),  $\text{C}_{24}\text{H}_{53}\text{H}_7\text{O}_6$ , 分子量535.7, 1,1'-亚氨基二(辛基亚甲基)双胍或双(8-胍基-辛基)胺[1,1'-iminodi(octamethylene)diguandine 或 bis(8-guanidino-octyl)amine]。

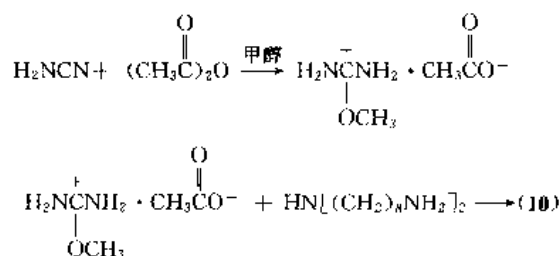
Catling, W. S. 等首先叙述其盐的杀菌活性,详细叙述稍迟,三胍酸盐由Evans Medical Ltd. 介绍, Murphy Chemical Ltd. (现在为Dow Elanco的一部分)开发,在日本1983年由大日本油墨株式会社介绍、投产。



(10)

无色晶体,熔点143.0~144.2℃,23℃蒸汽压 $< 0.4\text{mPa}$ 。溶解度:764g/L水,117g/L乙醇,777g/L甲醇。在土壤半衰期 $\text{DT}_{50}$ :冲积砂壤土90d,火山灰壤高山上122d,崩积粘壤高山上75d。

酞酐甲醇溶液加到胍胺中,得到O-甲基异脲酞酸盐,然后与二(氨基辛基)胺在25℃下反应6~10h,即得双胍辛醋酸盐,简称双胍辛酸盐。反应如下:



双胍辛酸盐大白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为326mg/kg (雄)、300mg/kg (雌),小白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为400mg/kg。大白鼠急性经皮毒性  $\text{LD}_{50}$  约1500mg/kg,无皮肤过敏性,对皮肤和眼睛有轻微刺激作用。大白鼠急性吸入毒性  $\text{LC}_{50}$  (4h) 为0.073mg/L空气(对25%液剂),在8mg/kg(管饲法)剂量下无胚胎毒性。野鸭急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为985mg/kg。Ames 和 Rec 试验表明无诱变性。鱼毒  $\text{LC}_{50}$  (96h): 鲤鱼200mg/L,虹鳟36mg/L。水蚤  $\text{LC}_{50}$  (48h) 2.1mg/L。蜜蜂  $\text{LC}_{50} > 0.1\text{mg/蜜蜂}$  (经口、接触)。

用于禾谷类作种子处理(0.5~0.7g/kg种子),或进行叶面喷雾(375~500g/hm<sup>2</sup>),防治镰孢(霉)属、壳针孢属、长蠕孢属和腥黑粉菌属菌引起的病害;用于柑桔收获前(375~750g/hm<sup>2</sup>)防治链格孢属和青霉属菌;用于苹果,作休眠期喷雾(1kg/hm<sup>2</sup>)防治黑腐皮壳属菌,或者叶面喷雾(1.0~1.5g/hm<sup>2</sup>)防治葡萄座腔菌、链格孢属、粘壳孢属菌。此外,用于防治苹果腐烂病,在休眠期喷雾或感病后于伤口处涂抹糊剂;还可有效防治苹果花腐病、柑桔青霉病、小麦雪腐病。

## 3.2. 内吸杀菌剂

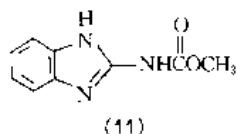
1960年发现萎锈灵的内吸杀菌活性后,此类杀菌剂取得了突破性进展。后来相继开发了苯并咪唑类的苯菌灵、多菌灵,吗啉类,硫脲类甲基硫菌灵、硫菌灵,苯丙氨酸类的甲霜灵,三唑类的三唑酮、三唑醇、三环唑以及其他杂环化合物等。此类杀菌剂特点是内吸、传导,其本身或其代谢物可抑制已侵入植株内的病原菌生长发育或保护植物免受病原菌重复侵染,发病后施药可起治疗作用。此外易被茎叶、根部吸收,可以喷雾、空中喷洒、拌种、灌浇、沟施等,从而在农业上获得广泛使用。在实际使用中,因其作用点单一,病原菌易产生抗药性,而往往与其他多作用点的非内吸性杀菌剂混用,以延缓抗药性的产生。

### 3.2.1. 苯并咪唑类杀菌剂

3.2.1.1. 多菌灵<sup>[25~28]</sup> 多菌灵(carbendazim)[10605-21-7](11),  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ , 分子量191.2,又名苯并咪唑44号、棉萎灵。苯并咪唑-2-基氨基甲酸甲酯(methyl benzimidazol-2-ylcarbamate),其磷酸盐(carbendazim phosphate)[52316-55-9]。



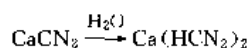
Hampel, H. 和 Locher, F. 首先介绍其杀菌活性, 1972 年由德国巴斯夫公司、赫司特公司 (Hoechst AG) 和美国杜邦公司开发, 中国化学工业部沈阳化工研究院于 1970 年进行了研究和开发。



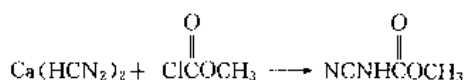
纯品为无色结晶固体, 216~217℃ 开始升华, 熔点 307~312℃ (分解), 密度 (20℃)  $1.45 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ , 20℃ 蒸气压  $13.33 \mu\text{Pa}$ 。原药为浅棕色粉末, 纯度 95% 以上, 或白色粉末, 纯度  $\geq 99\%$ , 熔点 290℃ 以上 (分解)。溶解度 (20℃): 28mg/L (pH 4)、8mg/L (pH 7)、7mg/L (pH 8) 水, 0.5mg/L 己烷, 36mg/L 苯, 300mg/L 乙醇、丙酮, 68mg/L 二氯甲烷, 135mg/L 乙酸乙酯, 100mg/L 氯仿, 5g/L 二甲基甲酰胺。可溶于无机酸及醋酸等有机酸, 并形成相应的盐, 如磷酸盐 9g/L 水 (pH 2)。对热稳定, 化学性质稳定。在土壤中被微生物降解。

中国采用氰氨化钙法, 即由氰氨化钙 (石灰氮) 与水制取氰氨氢钙, 过滤分离出产生的氢氧化钙及残渣 (也可以不先过滤, 利用氢氧化钙作为后面工序的脱酸剂, 在合成氰氨基甲酸甲酯后再过滤, 这称为后过滤法。此法分离的残渣中含有毒的有机物质), 然后将氰氨氢钙溶液与氯甲酸甲酯在氢氧化钠存在下进行反应, 生成氰氨基甲酸甲酯溶液, 再与邻苯二胺缩合, 得到多菌灵。具体工艺过程如下。

(1) 氰氨氢钙的合成 将 400L 水加入 500L 氰氨化釜内, 并在搅拌下投入 92kg 石灰氮 (100% 氰氨化钙 0.52kmol), 控制温度在 25~28℃, 反应 1h 后放入离心机过滤, 并以 40L 水分两次洗涤滤饼, 得氰氨氢钙溶液。反应如下:

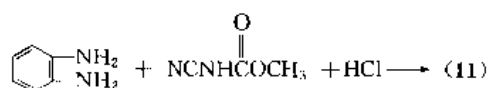


(2) 氰氨基甲酸甲酯合成 将上述氰氨氢钙溶液加入 500L 搪玻璃反应釜内, 搅拌冷却至 20℃ 以下, 滴加氯甲酸甲酯, 滴加温度控制在 35℃ 以下, 约 30min 加完。在 45℃ 以下滴加氢氧化钠溶液, 加毕, 在 40~45℃ 继续反应 1h, 即得氰氨基甲酸甲酯溶液。反应如下:



(3) 多菌灵合成 将制得的氰氨基甲酸甲酯溶液在 65~75℃ (8.0~21.3kPa 即 60~160mmHg) 下减压浓缩蒸水, 当蒸出的水量达原体积的 60% 时, 停止蒸水, 然后降温至 50℃, 投入 44kg 邻苯二胺 (以 100% 计为 0.4kmol)。将 88L 盐酸分两批加入, 在第二批加酸时, 应掌握加酸速度, 使反应液的 pH 维持在 6 左右。加酸结束

后, 在 98~100℃ 下保温 2h, 出料至离心机甩水, 以 300L 水洗 3 次, 干燥而得多菌灵, 收率约 90%。反应如下:



多菌灵通常加工成 25%、50% 可湿性粉剂, 40% 可湿性 (超微) 粉剂, 烟剂, 40% 胶悬剂。每 t 产品需氯甲酸甲酯 (80%) 910kg、石灰氮 (47%) 1320kg、氢氧化钠 (40%) 770kg、盐酸 (30%) 1440kg、邻苯二胺 (90%) 710kg (先过滤法), 氯甲酸甲酯 (80%) 1360kg、石灰氮 (47%) 1490kg、盐酸 (30%) 1420kg、邻苯二胺 (90%) 700kg (后过滤法)。

原药 浅灰色、浅棕色或褐色粉末 (GB 10501-89)。

| 指标名称         | 指 标         |      |      |
|--------------|-------------|------|------|
|              | 优级品         | 一级品  | 合格品  |
| 有效成分含量, %    | $\geq 98.0$ | 95.0 | 92.0 |
| 干燥减量, %      | $\leq 1.0$  | 2.5  | 3.0  |
| 邻苯二胺含量, %    | $\leq 0.5$  | 0.5  | 0.8  |
| 酸度 (以硫酸计), % | $\leq 0.5$  | 0.5  | 1.0  |

25%、50% 可湿性粉剂 灰褐色疏松粉末, 无团块 (ZBG 25002-89)。

| 指标名称              | 指 标                                                       |                                                           |
|-------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
|                   | 50%                                                       | 25%                                                       |
| 有效成分含量, %         | 50.0 $\begin{smallmatrix} +2.0 \\ -1.0 \end{smallmatrix}$ | 25.0 $\begin{smallmatrix} +1.0 \\ -0.5 \end{smallmatrix}$ |
| 悬浮率, %            | 50                                                        | 50                                                        |
| 细度 (通过 325 目筛), % | 95                                                        | 95                                                        |
| 水分含量, %           | $\leq 3.0$                                                | 3.0                                                       |
| 润湿时间, min         | $\leq 2$                                                  | 2                                                         |
| pH 值              | 5~9                                                       | 5~9                                                       |

40% 胶悬剂 淡褐色粘稠可流动的悬浮液 (GB 10502-89)。

| 指标名称                | 指 标                                                       |  |
|---------------------|-----------------------------------------------------------|--|
|                     |                                                           |  |
| 有效成分含量, %           | 40.0 $\begin{smallmatrix} +2.0 \\ -1.0 \end{smallmatrix}$ |  |
| 悬浮率, %              | $\geq 90$                                                 |  |
| pH 值                | 5.0~8.0                                                   |  |
| 平均粒径, $\mu\text{m}$ | 3~5                                                       |  |

40% 可湿性 (超微) 粉剂 灰白色疏松粉末。

| 指标名称                           | 指 标         |  |
|--------------------------------|-------------|--|
|                                |             |  |
| 有效成分含量, %                      | $\geq 40.0$ |  |
| 悬浮率, %                         | $\geq 60$   |  |
| 细度 (通过 45 $\mu\text{m}$ 孔筛), % | $\geq 98$   |  |
| 水分含量, %                        | $\leq 3.0$  |  |
| 润湿时间, min                      | 2           |  |
| pH 值                           | 5.0~9.0     |  |

大白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50} > 15000 \text{ mg/kg}$ , 狗急性经口毒性  $\text{LD}_{50} > 2500 \text{ mg/kg}$ , 鹌鹑急性经口毒性  $\text{LD}_{50} >$

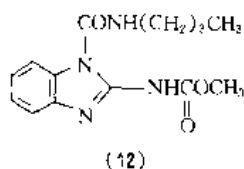
10000mg/kg。大白鼠急性经皮毒性  $LD_{50} > 20000\text{mg/kg}$ ，兔急性经皮毒性  $LD_{50} > 10000\text{mg/kg}$ 。对兔眼睛和豚鼠皮肤无刺激作用。大白鼠和狗两年饲喂试验的无作用剂量为 300mg/kg 饲料。虹鳟  $LC_{50}$  (96h) 为 0.36mg/L，鲤鱼  $LC_{50}$  (48h)  $> 40\text{mg/L}$ 。对人的 ADI 为 0.01mg/kg。作用机制为干扰细胞的有丝分裂过程。

易吸潮，防止日晒、雨淋，放置阴凉干燥处；能和一般杀菌剂混用，但和杀虫剂、杀螨剂混用，要随混随用；不得与种子、粮食、食品混放。多菌灵可通过食道等引起中毒，治疗可服用或注射阿托品。

高效、广谱、安全的内吸杀菌剂，可防治花生叶斑病、褐斑病、茎腐病，小麦的赤霉病，玉米大、小斑病及圆斑病，油菜菌核病，水稻纹枯病，柑桔溃疡病、贮藏病害，瓜类枯萎病，花卉根腐病、茎腐病等。防治麦类赤霉病，水稻稻瘟病、纹枯病和小粒菌核病，油菜菌核病和番茄早疫病的使用浓度为 250~500mg/L；防治梨黑星病，桃疮痂病，苹果褐斑病，葡萄白腐病及花卉的某些病害的使用浓度为 500~1000mg/L。

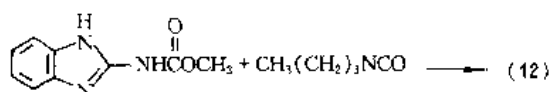
3.2.1.2. 苯菌灵<sup>[29-31]</sup> 苯菌灵 (benomyl) [17804-35-2] (12)，又名苯来特， $C_{14}H_{16}N_4O_3$ ，分子量 290.3。1-正丁氨基甲酰-2-苯并咪唑氨基甲酸甲酯 [1-(butylcarbamoyl)benzimidazol-2-ylcarbamate]。

Delp, C. J. 和 Klopping, H. L. 在 1963 年首先介绍其杀菌活性，由杜邦公司开发。



纯品为无色结晶固体，稍有苦味，加热分解，无熔点，室温下蒸气压可忽略不计。溶解度 (25℃)：约 4mg/kg (pH 3~10)、易溶 (pH 1)、分解 (pH 13) 水，约 18g/kg 丙酮，约 94g/kg 氯仿，约 53g/kg 二甲基甲酰胺，约 4g/kg 乙醇，约 400g/kg 庚烷，约 10g/kg 二甲苯。在某些溶剂中分解为多菌灵和异氰酸丁酯。在贮藏时接触水和在土壤中潮湿时分解。

2-苯并咪唑氨基甲酸甲酯 (多菌灵) 在惰性溶剂 (氯仿、四氯化碳、二氯甲烷、苯、环己烷或其混合溶剂) 中，与异氰酸正丁酯反应，在室温下搅拌至出现清澈透明溶液，或仅有少量固体出现。反应如下：



苯菌灵通常加工成 50% 可湿性粉剂。每 t 产品需多菌灵 670kg、异氰酸正丁酯 330kg。

原药 白色至灰白色粉末。

| 指标名称      | 指 标     |
|-----------|---------|
|           | 一级品 二级品 |
| 有效成分含量, % | ≥ 95 93 |
| 50% 可湿性粉剂 |         |

| 指标名称                   | 指 标     |
|------------------------|---------|
| 有效成分含量, %              | ≥ 50.0  |
| 悬浮率, %                 | ≥ 65    |
| 润湿时间, min              | ≤ 1     |
| 细度 (通过 0.043mm 孔径筛), % | > 95    |
| pH 值                   | 6.0~8.0 |

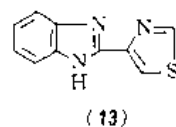
大白鼠急性经口毒性  $LD_{50} > 10000\text{mg/kg}$ ，兔急性经皮毒性  $LD_{50} > 10000\text{mg/kg}$ ，对豚鼠皮肤的刺激作用可忽略不计，对兔眼睛的刺激作用是暂时的。两年饲喂试验的无作用剂量：大白鼠  $> 2500\text{mg/kg}$  饲料 (最大试验剂量)，无组织病理学变化；狗 500mg/kg 饲料。野鸭和鹌鹑的  $LC_{50}$  (8d)  $> 500\text{mg/kg}$  饲料。  $LC_{50}$  (96h)：金鱼 4.2mg/L，虹鳟 0.17mg/L。对人的 ADI 为 0.02mg/kg。作用机制为干扰细胞的有丝分裂过程，而起抑菌作用。

贮运及安全见多菌灵。

高效、广谱、内吸性杀菌剂，具有保护、铲除和治疗作用，可用于喷洒、拌种和土壤处理，主要用于防治蔬菜、果树、油料作物病害。如瓜类灰霉病、炭疽病，茄子灰霉病，番茄叶霉病，葱类腐败病，柑桔疮痂病、灰霉病，苹果黑星病、黑点病，梨黑星病，葡萄褐斑病、白粉病，大豆菌核病，花生褐斑病。通常使用剂量：作物和蔬菜 140~550g/hm<sup>2</sup>，果树 550~1100g/hm<sup>2</sup>，收获后贮藏用 25~200g/100L。

3.2.1.3. 噻菌灵<sup>[34-37]</sup> 噻菌灵 (thiabendazole) [148-79-8] (13)， $C_{10}H_7N_3S$ ，分子量 201.2。2-(噻唑-4-基)苯并咪唑 [2-(thiazol-4-yl)benzimidazole, 2-(1,3-thiazol-4-yl)benzimidazole]。

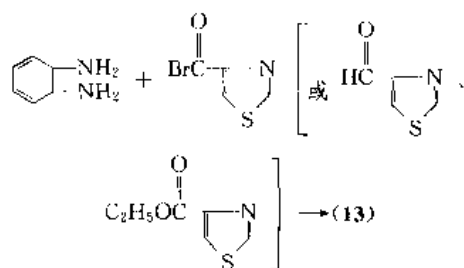
1964 年 Robinson, H. J. 等和 Staron, T. 以及 Allard, C. 介绍其杀菌活性，1968 年 Erwin, D. C. 等介绍其内吸活性，最初由麦克公司 (Merck & Co.) 开发，作为驱虫药，后来用作农用杀菌剂。



无色粉末，熔点 304~305℃，在室温下不挥发，加热至 310℃则升华。溶解度 (25℃)：约 10g/L (pH 2)、 $< 50\text{mg/L}$  (pH 5~12)、 $> 50\text{mg/L}$  (pH 12) 水，4.2g/L 丙酮，7.9g/L 乙醇，2.1g/L 乙酸乙酯；室温下，230mg/L 苯，80mg/L 氯仿，39g/L 二甲基甲酰胺，80g/L 二甲亚砜，9.3g/L 甲醇。在通常条件下，对水解、日光和热稳定。原药为白色无味粉末，有效成分含量 98.5%，熔

点 296~304℃, 在高温、低温水中及酸、碱性溶液中均稳定。

3g 噻唑-4-酸酐溴 (14.3mmol) 和 2g 邻苯二胺 (18.5mmol) 混合, 加入 60g 多磷酸, 搅拌下混合物缓慢加热至 240℃, 并保持 3h, 然后热溶液注入约 200g 冰中, 过滤, 滤液用 30% 氢氧化钠溶液洗, 约 pH 6 析出 2-(4'-噻唑基) 苯并咪唑沉淀, 过滤, 用水洗, 空气干燥, 得熔点 296~298℃ 产品, 用煮沸的乙醇重结晶, 萃取液加一些苯, 以除去痕迹量的水, 在真空和冷却下浓缩, 得结晶体, 熔点 301~302℃。22.6g 噻唑-4-醛在 25ml 甲醇中, 被加至 22g 邻苯二胺的 75ml 硝基苯的悬浮液中, 混合物在室温下搅拌并缓慢加热至 210℃, 在加热期间, 蒸馏除去甲醇, 然后搅拌下冷却至 10℃, 析出 2-(4'-噻唑基) 苯并咪唑结晶, 过滤, 水洗, 用醇进行重结晶, 以除去产品中存在的硝基苯。4-乙氧基酞酰异噻唑在室温下加至 11g 邻苯二胺的 150g 多磷酸中, 混合物搅拌, 2h 内升温至 125℃, 然后在 175℃ 加热 2h, 然后混合物注入 1L 冰水中, 用氢氧化钠溶液中和至 pH 约 6, 析出结晶, 过滤, 用热丙酮萃取, 萃取物用活性炭脱色后, 浓缩, 真空干燥, 得噻菌灵。反应如下:



#### 原药

| 指标名称      | 指 标    |      |      |
|-----------|--------|------|------|
|           | 优级品    | 一级品  | 二级品  |
| 有效成分含量, % | ≥ 98.5 | 95.0 | 90.0 |

#### 40% 悬浮剂

| 指标名称      | 指 标    |
|-----------|--------|
| 有效成分含量, % | ≥ 41.8 |

#### 25% 可湿性粉剂

| 指标名称      | 指 标    |
|-----------|--------|
| 有效成分含量, % | ≥ 25.0 |

#### 烟剂

| 指标名称      | 指 标   |
|-----------|-------|
| 有效成分含量, % | ≥ 3.5 |

急性经口毒性 LD<sub>50</sub>: 大白鼠 3330mg/kg, 小白鼠 3810mg/kg, 兔 3850mg/kg。对眼睛和皮肤无刺激作用。大白鼠和狗 90d 饲喂试验的无作用剂量 > 1000mg/kg 饲料。鲤鱼 LC<sub>50</sub> (48h) > 40mg/L, 虹鳟 LC<sub>50</sub> (48h) 5.5mg/

L。允许残留量: 果实 3.0mg/kg, 蔬菜 2.0mg/kg, 甜菜 0.1mg/kg, 牛、羊、猪肉中为 0.1mg/kg, 牛奶为 0.05mg/kg, 马铃薯为 0.02mg/kg。对人的 ADI 为 0.3mg/kg。

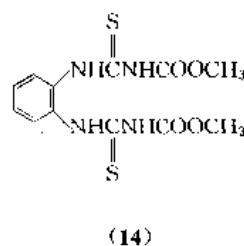
避免与皮肤、眼睛接触, 应严防雨淋和日晒, 不得与种子、饲料和食品混放, 保持通风干燥。若有溅污, 须立即用大量清水冲洗。

内吸杀菌剂, 以 200~400g/hm<sup>2</sup> 喷于植物叶上, 对许多植物的真菌病害均有防治效果。处理收获后的水果和蔬菜可防治贮存中发生的一些病害, 如防治梨的黑星病、甘蔗叶斑病。目前主要用于柑桔、香蕉等水果的防腐保鲜。柑桔用 500~1000ppm 药液浸, 防治贮存期青霉病、绿霉病; 香蕉用 750~1500ppm 药液浸, 防治贮存期冠腐病、炭疽病。

### 3.2.2. 硫脲类杀菌剂

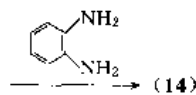
3.2.2.1. 甲基硫菌灵<sup>[38]</sup> 甲基硫菌灵 (thiophanate-methyl) [23564-05-8] (14), 又名甲基托布津, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, 分子量 342.4。1,2-二(3-甲氧羰基-2-硫脲基) 苯 [1,2-di (3-methoxycarbonyl-2-thioureido) benzene]。

由日本曹达公司于 1970 年首先提出并投产。



无色结晶固体, 熔点 172℃ (分解)。溶解度 (20℃): 难溶于水, 50g/kg 丙酮, 26g/kg 氯仿, 29g/kg 甲醇。与铜盐形成络合物。可与其他非强碱性及不含铜的农药混配。本品在植物组织内以及在胶悬剂长期贮存过程中会分解成多菌灵, 因此本品与多菌灵及相关杀菌剂有类似的杀菌活性。本品的防效及内吸性质均好于硫菌灵。

工业上一般用硫氰酸钾和氯甲酸甲酯在丙酮中进行硫氰化反应, 得到的产物再与邻苯二胺缩合, 得到甲基硫菌灵。反应式如下:



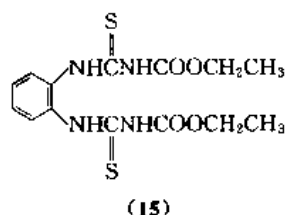
对大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 7500mg/kg (雄), 6640mg/kg (雌)。对大白鼠急性经皮毒性 > 10000mg/kg (雄, 雌); 对鹌鹑的急性经皮毒性 LD<sub>50</sub> > 5000mg/kg。两年饲喂试验无作用剂量为: 大白鼠和小白鼠 160mg/kg 饲料; 狗 50mg/kg 饲料。对鲤鱼的毒性 LC<sub>50</sub> (48h) 为

11mg/L。对人的 ADI 为 0.08mg/kg。作用机制为干扰病原菌的有丝分裂中纺锤体的形成,影响细胞分裂。

用于防治蔬菜、水果、草皮及其他农作物的病害。以 30~50g 有效成分/100L 的剂量对苹果和梨的黑星病、白粉病以及花生、甘蔗叶斑病、小麦黑穗病均有效。

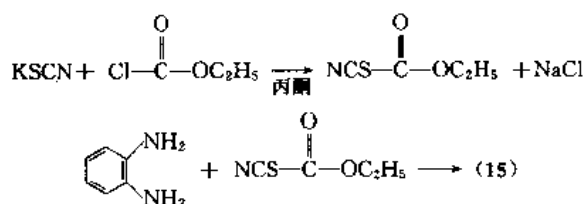
3.2.2.2. 硫菌灵 硫菌灵 (thiophanate) [23564-06-9] (15), 又名托布津,  $C_{14}H_{18}N_4O_4S_2$ , 分子量 370.4。4,4'-(邻亚苯基)双(3-硫代脲基甲酸乙酯)[diethyl 4,4'-(o-phenylene)bis(3-thiocallophanate)]。

1970 年报道了硫菌灵的杀菌性质,由日本纯碱公司开发。



无色结晶固体,熔点 195℃ (分解)。溶解度:几乎不溶于水,微溶于大多数有机溶剂。与碱作用生成不稳定的盐溶液,与 2 价过渡金属如铜生成络合物。

氯甲酸乙酯在室温下加至硫氰酸钾和丙酮的混合物中,水浴加热至 35~45℃ 并反应 1h,冰浴冷却至 10~20℃,在此温度下向反应混合物中滴加邻苯二胺,在室温下反应 1h,经过滤、水洗、干燥即得硫菌灵。反应如下:



大白鼠急性经口毒性  $LD_{50} > 15000\text{mg/kg}$ , 大白鼠急性经皮毒性  $LD_{50} > 15000\text{mg/kg}$ 。在大白鼠和小白鼠的 2 年饲喂试验中未见不良影响。鲤鱼  $LC_{50}$  (48h) 20mg/L。

广谱内吸性杀菌剂,可有效防治苹果和梨作物上黑

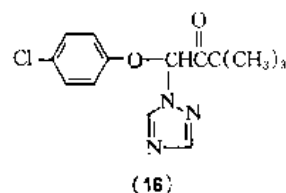
星菌属,各种作物上的白粉菌、葡萄孢属和核盘菌属等真菌。在植物中转变成苯并咪唑-2-基氨基甲酸乙酯。

### 3.2.3. 三唑类杀菌剂<sup>[39]</sup>

自 1972 年以来,内吸杀菌剂以年增长率 14% 增加,1990 年已占整个杀菌剂的 60%,其中最重要的是 1,2,4-三唑类化合物。1970 年德国拜耳公司合成三唑酮以后,该公司及其他一些国家公司又合成了一系列 1,2,4-三唑类杀菌剂,如三唑醇、丙环唑、己唑醇、腈菌唑、烯唑醇、氟硅唑等,其他主要品种见表 4。1,2,4-三唑类杀菌剂在西欧拥有广泛的市场,在欧洲共同体内销售量近 80%,为延缓抗性产生,现采用不同作用方式的有效成分配成混剂。

3.2.3.1. 三唑酮<sup>[40~43]</sup> 三唑酮 (triadimefon) [43121-43-3] (16), 又名粉锈宁,  $C_{14}H_{14}ClN_3O_2$ , 分子量 293.8。1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基 1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-2-丁酮 [1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone]。

Frohberger, P. E. 首先介绍其杀菌活性, Grewe, F. 和 Buchel, K. H. 同时也作了介绍,1974 年由拜耳公司开发。

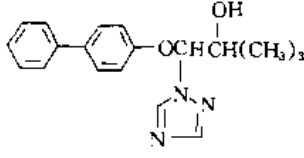
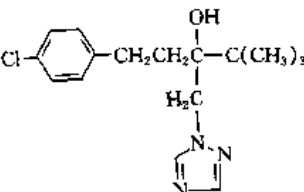
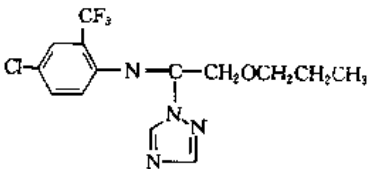
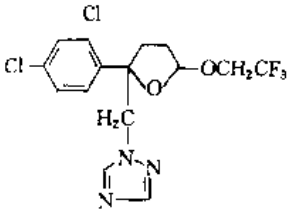
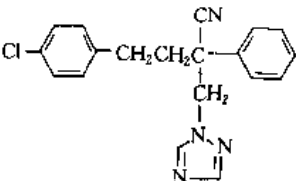


无色固体,熔点 82.3℃,20℃ 蒸气压 < 0.1mPa,40℃ 蒸气压约 2.67mPa。溶解度 (20℃): 260mg/L 水,600~1200g/kg 环己酮,1200g/kg 二氯甲烷,200~400g/kg 异丙醇,400~600g/kg 甲苯。对 0.05mol/L 硫酸、0.1mol/L 氢氧化钠稳定;在 20℃、pH 1 和 pH 13 可稳定 7d。原药 (有效成分含量 90%) 为白色至浅黄色固体,熔点大于 70℃。

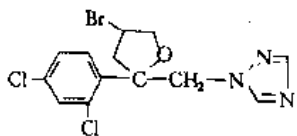
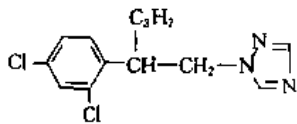
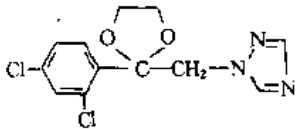
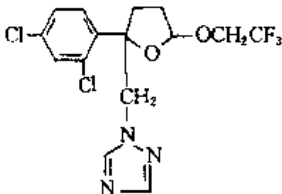
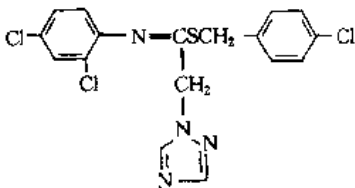
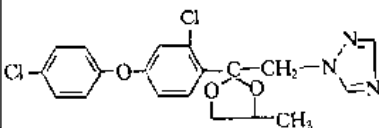
表 4 三唑类杀菌剂

| 中文通用名 | 英文通用名         | 结 构 式 | CAS 登录号      | 用 途                                                                                                        | 备 注                                 |
|-------|---------------|-------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 苯氯三唑醇 | diclobutrazol |       | [75736-33-3] | 本品可防治苹果、不谷类、南瓜、葡萄上的白粉菌,不谷类的柄锈菌,咖啡上的咖啡轮孢锈菌和苹果上的苹果黑星菌。如以 62.5~125g/hm <sup>2</sup> 喷洒小麦和大麦等,可有效防治多种病害,并有增产效果 | 英国 ICI 公司农业化学品分部 (Agrochemicals) 开发 |

续表

| 中文通用名 | 英文通用名          | 结 构 式                                                                               | CAS 登录号       | 用 途                                                                                                                                                 | 备 注                                           |
|-------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 双苯三唑醇 | bitertanol     |    | [55179-31-2]  | 本品主要用来防治由黑星菌属和核盘菌属引起的果树病害,由球腔菌属引起的香蕉病害和花生的叶斑病。如以 0.1% 浓度可有效地防治大豆疮痂病、锈病和斑点病,以及亚热带和热带作物的许多病害                                                          | 德国拜耳公司开发                                      |
| 戊唑醇   | tebuconazole   |    | [107534-96-3] | 本品以 250~375g/hm <sup>2</sup> 叶面喷雾,可防治禾谷类作物由白粉菌属、柄锈菌属、喙孢属、核腔菌属和壳针孢属菌引起的病害;以 20~30g/t 种子进行种子处理,可防治腥黑粉菌属和黑粉菌属菌引起的病害;还可防治麦类赤霉病、花生褐斑病、葡萄灰霉病、香蕉叶斑病和茶树茶饼病等 | 德国拜耳公司开发                                      |
| 氟菌唑   | triflumizole   |  | [68694-11-1]  | 本品以 60~300mg/L 防治仁果上的胶锈菌属和黑星菌属菌,果实和蔬菜上的白粉菌科、镰孢霉属、煤炱菌属和链核盘菌属菌引起的病害;以 0.3~1.7g/t 种子进行种子处理,可防治禾谷类上由长蠕孢属、腥黑粉菌属和黑粉菌属菌引起的病害                               | 日本曹达株式会社开发                                    |
| 呋菌唑   | furconazole    |  | [112839-33-5] |                                                                                                                                                     | 法国罗纳-普朗克公司农业化学部 (Rhône-Poulenc Agrochimie) 开发 |
| 唑菌腈   | propanenitrile |  | [114369-43-6] | 本品对禾谷类作物的壳针孢属、柄锈菌属和黑麦喙孢,甜菜上的芸菜生尾孢,葡萄上的葡萄孢属、葡萄球座菌和葡萄钩丝壳,核果上的丛梗孢属,果树的苹果黑星菌等均有效,禾谷类作物用量为 75g/hm <sup>2</sup>                                           | 罗姆-哈斯公司开发                                     |

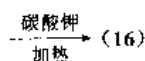
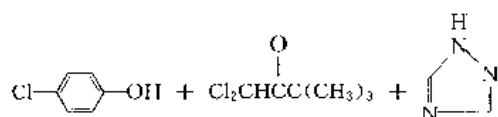
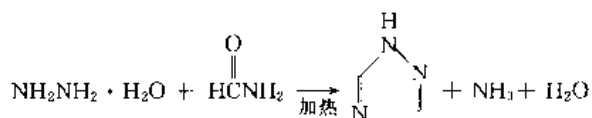
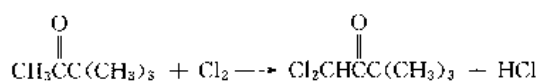
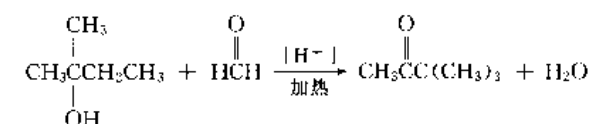
续表

| 中文通用名 | 英文通用名          | 结 构 式                                                                               | CAS 登录号       | 用 途                                                                                                                                                                                        | 备 注                          |
|-------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| 溴菌唑   | bromuconazole  |    | [116255-48-2] | 本品以 20~300g/hm <sup>2</sup> 施用,可有效防治由子囊菌纲、担子菌纲、半知菌类、链格孢属和镰孢属菌引起的禾谷类作物、葡萄、水稻、果树和蔬菜上的多种病害                                                                                                    | 法国罗纳-普朗克公司农业化学部开发            |
| 戊菌唑   | penconazole    |    | [66246-88-6]  | 本品以 10~50g/hm <sup>2</sup> 施用,可有效防治白粉菌科、黑星菌属和其他致病的子囊菌纲、担子菌纲和半知菌类的致病菌,尤其是南瓜、葡萄、仁果、观赏植物和蔬菜上的上述病原菌                                                                                            | 瑞士汽巴-嘉基公司(Ciba-Geigy AG)开发   |
| 戊环唑   | azaconazole    |    | [60207-31-0]  | 本品对朽木菌和 Sapstain 真菌有特殊活性,用于木材防腐,以 1.0~25.0g/L 施用。也可与抑霉唑混合应用于树木,作为伤口治愈剂                                                                                                                     | 比利时 Janssen Pharmaceutica 开发 |
| 呋噻唑   | furconazolecis |  | [112839-32-4] | 本品对子囊菌纲、担子菌纲和半知菌类的致病真菌有优异的防治效果。如以 10~100g/hm <sup>2</sup> 防治白粉病、锈病、疮痂病、叶斑病和其他叶部病害;以 20~25g/hm <sup>2</sup> 防治苹果白粉病;以 100g/hm <sup>2</sup> 防治甜菜白粉病;以 25~50g/hm <sup>2</sup> 防治蔬菜和观赏植物白粉病和锈病 | 罗纳-普朗克公司农业化学部开发              |
| 酰胺唑   | imibenconazole |  | [86598-92-7]  | 本品可用于防治水果、蔬菜、禾谷类作物和观赏植物的真菌病害。以 2.5~7.5g/hl 施用,可有效防治苹果黑星病;以 7.5g/hl 施用,可有效防治葡萄白粉病;以 15g/100kg 种子处理小麦种子,能防治小麦网腥黑粉菌                                                                           | 日本北兴化学工业株式会社开发               |
| 噁噻唑   | difenoconazole |  | [119446-63-3] | 本品对子囊菌纲、担子菌纲和半知菌类、白粉菌科、锈菌目和某些种传病原菌有持久的保护和治疗活性。以 30~125g/hm <sup>2</sup> 施用,防治葡萄、花生、仁果、马铃薯、小麦和各种蔬菜的病害;以 75~125g/hm <sup>2</sup> 施用,对甜菜褐斑病卓有成效                                               | 瑞士汽巴-嘉基公司开发                  |

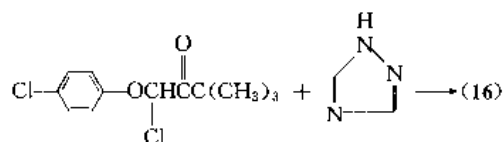
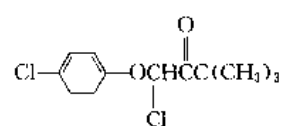
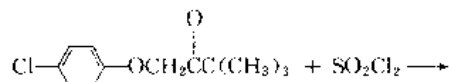
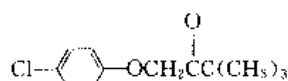
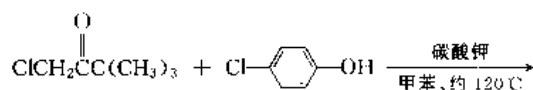
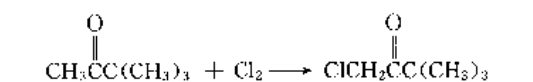
续表

| 中文通用名 | 英文通用名         | 结 构 式 | CAS 登录号       | 用 途                                                                                                                                                           | 备 注                       |
|-------|---------------|-------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 氟醚唑   | tetraconazole |       | [112281 77 3] | 本品对禾谷类作物、葡萄、观赏植物、仁果、核果、甜菜和蔬菜上的白粉菌、柄锈菌、单胞锈菌、萎蔫生尾孢和黑星菌均有防效。禾谷类和甜菜以 100~125g/hm <sup>2</sup> 作叶面喷雾；其他以 20~50g/hm <sup>2</sup> 作叶面喷雾；也可用作种子处理，用量为 10~30g/100kg 种子 | 意大利 Agri mont S. p. A. 开发 |

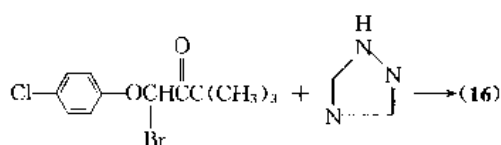
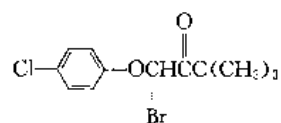
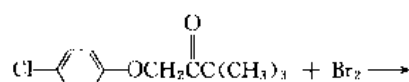
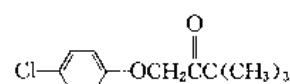
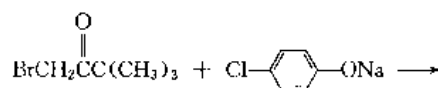
首先由叔戊醇与甲醛在酸性条件下加热反应，制得频那酮，蒸馏为水蒸气蒸馏；频那酮用氯气直接氯化，生成二氯频那酮。水合肼与甲酰胺加热反应，生成 1,2,4-三唑（称甲酰胺法）。最后在碳酸钾存在下，对氯苯酚与二氯频那酮和 1,2,4-三唑加热反应，即制得三唑酮。反应如下：



或者采取下述反应步骤：



或者由  $\alpha$ -溴代频那酮与对氯酚钠反应，生成  $\alpha$ -对氯苯氧基频那酮，然后与溴反应生成  $\alpha$ -对氯苯氧基- $\alpha$ -溴代频那酮，最后与 1,2,4-三唑反应，生成三唑酮。反应如下：



通常加工成 15%、25% 可湿性粉剂，20% 乳油，5% 油剂，15% 烟雾剂。每吨产品需叔戊醇 1070kg，对氯苯酚 845kg，甲酰胺 805kg，水合肼 400kg，二氯频那酮 1100kg，1,2,4-三唑 200kg。

原药 白色或微黄色粉末 (ZBG 25005-89)。

| 指标名称         | 指 标    |      |      |
|--------------|--------|------|------|
|              | 特级品    | 一级品  | 合格品  |
| 有效成分含量, %    | ≥ 95.0 | 90.0 | 85.0 |
| 水分含量, %      | ≤ 0.5  | 0.5  | 1.0  |
| 酸度 (以硫酸计), % | ≤ 0.3  | 0.3  | 0.5  |
| 丙酮不溶物含量, %   | ≤ 0.5  | 0.5  | 1.0  |

20%乳油 棕黄色透明液体, 无可见悬浮物和沉淀物 (ZBG 25006-89)。

| 指标名称         | 指 标        |
|--------------|------------|
| 有效成分含量, %    | 20.0 ± 1.0 |
| 水分含量, %      | ≤ 1.0      |
| 酸度 (以硫酸计), % | ≤ 0.5      |
| 乳液稳定性        | 合格         |

15%、25%可湿性粉剂 均匀疏松粉末 (ZBG 25007-89)。

| 指标名称              | 指 标        |            |
|-------------------|------------|------------|
|                   | 15%        | 25%        |
| 有效成分含量, %         | 15.0 ± 0.7 | 25.0 ± 1.0 |
| 悬浮率, %            | ≥ 60       | 55         |
| 润湿时间, min         | ≤ 2        | 2          |
| 细度 (通过 300 目筛), % | ≥ 95       | 95         |
| pH 值              | 6~9        | 6~9        |

5%油剂 (林业用)

| 指标名称         | 指 标   |
|--------------|-------|
| 有效成分含量, %    | ≥ 5.0 |
| 酸度 (以硫酸计), % | ≤ 0.5 |
| 水分含量, %      | ≤ 0.5 |
| 闪点 (开杯, °C)  | ≥ 70  |

急性经口毒性  $LD_{50}$ : 大白鼠 568mg/kg (雄)、363mg/kg (雌), 小白鼠 989mg/kg (雄)、1071mg/kg (雌), 雄兔约 500mg/kg, 雄狗 > 500mg/kg, 日本鹌鹑 1750~2500mg/kg。大白鼠急性经皮毒性  $LD_{50}$  > 1000mg/kg。两年饲喂试验的无作用剂量: 雄大白鼠 500mg/kg 饲料, 雌大白鼠 50mg/kg 饲料, 狗 330mg/kg 饲料。金鱼  $LC_{50}$  (96h) 为 10~50mg/L。对蜜蜂无毒。对人的 ADI 为 0.03mg/kg。作用机制主要是抑制麦角甾醇的生物合成。

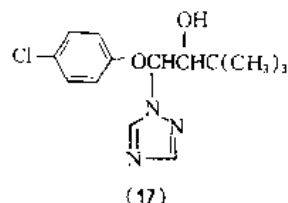
贮运时, 必须保持干燥通风, 且不得与种子、饲料、食物等混放, 要防止雨淋和日晒。若误服中毒, 应立即请医生诊治, 目前无特效解毒药剂。

高效、广谱、内吸、安全的杀菌剂, 具有预防和治疗作用。对小麦锈病、白粉病、黑穗病, 高粱丝黑穗病, 玉米圆斑病、黑穗病等难治病害有最佳的防治效果; 对小麦全蚀病、腥黑穗病、散黑穗病, 水稻纹枯病及瓜类、果树、蔬菜、花卉、烟草等植物的白粉病和锈病均有特效。通常使用浓度为 2.5~6.2g/100L。

3.2.3.2. 三唑醇<sup>[44,45]</sup> 三唑醇 (triadimenol)

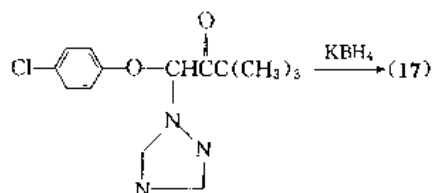
[55219-65-3] (17), [89482-17-7] ( $R^*, S^*$ )-(±)-式, [82200-72-4] ( $R^*, R^*$ )-(±)-式,  $C_{11}H_{13}ClN_3O_2$ , 分子量 295.8。1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1*H*-1,2,4-三唑-1-基)-2-丁醇 [1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol]。

Frohberger, P. E. 首先介绍其杀菌性能, 由拜耳公司开发。



无色晶体, 熔点约 121~127°C, 20°C 蒸气压 < 1mPa。溶解度 (20°C): 95mg/L 水, 100~200g/kg 二氯甲烷, 20~50g/kg 甲苯, 100~200g/kg 异丙醇, 400~600g/kg 环己酮。

用硼氢化物在一极性溶剂中对三唑酮进行还原反应, 即制得三唑醇。如 32.9g (0.1mol) 三唑酮溶于 150ml 甲醇, 边冷却边搅拌下于 0~10°C 加入 5.4g (0.1mol) 硼氢化钾, 加毕于 5~10°C 反应 2h, 室温下搅拌 12h, 再冷至 10°C, 加入 15g (0.16mol) 浓盐酸 (10~20°C), 加毕于室温下搅拌 6h, 激烈搅拌下加入 20g (0.24mol) 碳酸氢钠溶于 190ml 水的溶液, 过滤, 干燥, 得三唑醇。该法收率 100%, 对映体 A 体为 34.7%, B 体为 53%, 熔点 112~114°C, 纯度为 87.7%。反应如下:



大白鼠急性经口毒性  $LD_{50}$  为 700~1500mg/kg, 小白鼠约 1300mg/kg。大白鼠急性经皮毒性  $LD_{50}$  > 5000mg/kg。对兔眼睛和皮肤无刺激作用。大、小白鼠两年饲喂试验的无作用剂量为 125mg/kg 饲料。  $LC_{50}$  (96h): 金鱼 10~50mg/L, 虹鳟 14~23.5mg/L, 铜吻鳞太阳鱼 15mg/L。作用机制为抑制麦角甾醇的生物合成。

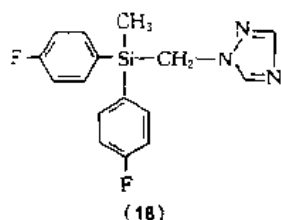
广谱内吸杀菌剂, 具有保护和治疗作用。作为拌种剂, 在很低剂量下, 对禾谷类作物种子带菌和叶部病原菌均有良好活性, 以 20~30g/100kg 种子处理禾谷类作物种子, 对种子上带有的黑粉菌, 如小麦网腥黑粉菌和大麦坚黑粉菌的效果相当于汞制剂。本品能有效地防治春大麦散黑穗病、燕麦散黑穗病、小麦网腥黑穗病、大麦网斑病、小麦根腐病、燕麦叶斑病和苗期凋萎病, 还有明显的增产效果。以 150~200g/100kg 种子处理大麦种子, 可防



治大麦散黑穗病和白粉病,并使大麦增产26%。

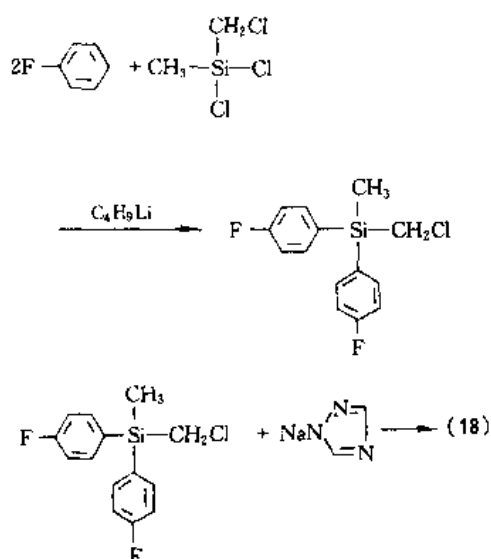
3.2.3.3. 氟硅唑<sup>[39]</sup> 氟硅唑 (flusilazole) [85509-19-9] (18),  $C_{16}H_{13}F_2N_2Si$ , 分子量 316.4。双(4-氟苯基)甲基(1*H*-1,2,4-三唑-1-基甲基)硅烷[bis(4-fluorophenyl)methyl(1*H*-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)silane]。

Fort, T. M. 和 Moberg, W. K. 报道该杀菌剂,杜邦公司开发。



无色结晶固体,熔点 53℃,纯品为白色结晶,熔点 55℃,蒸气压 0.039mPa (25℃)。溶解度: 900mg/L (pH 1.1)、45mg/L (pH 7.8) 水,在许多有机溶剂中 >2kg/L。对日光稳定,在 310℃ 以下稳定。

氟代甲基二氯甲硅烷在低温下与氟苯、丁基锂反应,制得双(4-氟苯基)甲基氟代甲基硅烷,再在极性溶剂中,与 1,2,4-三唑钠盐反应,即制得产品。反应如下:



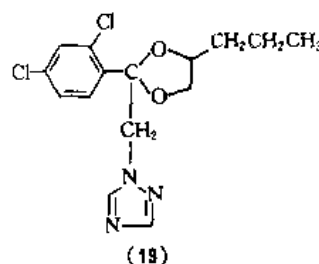
雄大鼠急性经口  $LD_{50}$  为 1110mg/kg, 雌大鼠急性经口  $LD_{50}$  为 674mg/kg, 兔急性经皮  $LD_{50}$  >2000mg/kg, 对皮肤和眼睛略有轻微刺激作用,但无过敏性。大鼠急性吸入  $LC_{50}$  >5mg/L 空气。饲喂试验的无作用剂量: 大鼠 (2a) 10mg/kg 饲料, 狗 (1a) 5mg/kg 饲料, 小鼠 (1.5a) 25mg/kg 饲料。无致突变性, 对人的 ADI 为 0.001mg/kg 体重。

属唑类杀菌剂,是麦角甾醇的生物合成抑制剂,该内吸杀菌剂对子囊菌纲、担子菌纲和半知菌类真菌有效,对卵菌无效。推荐用来防治苹果黑星病、白粉病菌,禾谷类的麦类核腔菌、壳针孢属菌,葡萄钩丝壳菌、葡萄球座菌,

以及甜菜上的各种病原菌。田间试验表明,可防治谷类眼点病,小麦叶锈病和条锈病,谷类白粉病,小麦颖枯病和大麦叶斑病,苹果黑星病和白粉病,葡萄白粉病,花生叶斑病。持效期约 7d。

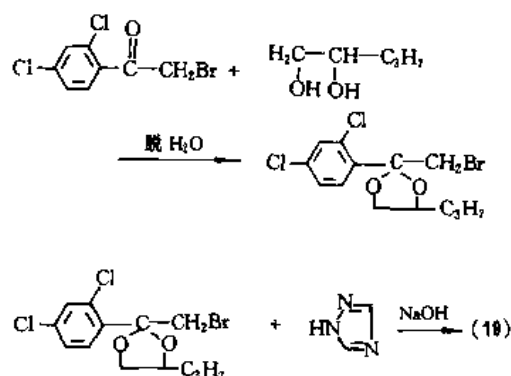
3.2.3.4. 丙环唑<sup>[46~48]</sup> 丙环唑 (propiconazole) [60207-90-1] (19),  $C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$ , 分子量 342.2。(±)-1-[2-(2,4-二氯苯基)-4-丙基-1,3-二氧戊环-2-基甲基]-1*H*-1,2,4-三唑 [(±)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1*H*-1,2,4-triazole]。

比利时 Janssen Pharmaceutica 叙述了该杀菌剂,瑞士汽巴-嘉基公司将其开发用到农业上, Urech, P. A. 等作了报道。



纯品为淡黄色粘稠液体,沸点 180℃/13.3Pa (0.1mmHg), 蒸气压 0.13mPa (20℃), 折射率  $n_D^{20}$  1.5468, 密度 (20℃) 1.27g/cm<sup>3</sup>。溶解度 (20℃): 110mg/L 水, 60g/kg 己烷, 与丙酮、甲醇、异丙醇互溶。稳定性: 320℃ 以下稳定, 对光比较稳定, 水解不明显, 在酸性、碱性介质中比较稳定。对金属无腐蚀性。

2,4-二氯苯基溴甲基酮与 1,2-戊二醇于对甲苯磺酸的存在下,在甲苯中反应,生成相应的缩酮,然后在二甲基甲酰胺中,与 1,2,4-三唑反应,即制得丙环唑。反应如下:

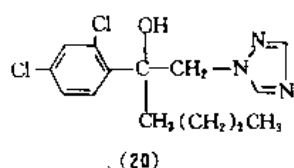


大白鼠急性经口毒性  $LD_{50}$  为 1517mg/kg, 大白鼠急性经皮毒性  $LD_{50}$  >4000mg/kg。对兔皮肤和眼睛有轻微刺激作用。对人的 ADI 为 0.04mg/kg 体重。在实验室试验中, 鱼毒  $LC_{50}$  (96h): 虹鳟 20mg/L, 鲤鱼 >100mg/L。另一文献报道: 雄、雌大白鼠急性经口毒性  $LD_{50}$  分别为 783、509mg/kg, 雄、雌小白鼠分别为 548、576mg/kg, 鲤鱼  $LC_{50}$  (48h) 6.23mg/L。

本品为三唑类杀菌剂,是麦角甾醇的生物合成抑制剂,具有广谱、内吸性。以  $125\text{g}/\text{hm}^2$  用于禾谷类作物,茎叶施药 1~2 次,可防治由禾白粉菌、小球腔菌属、柄锈菌属、圆核腔菌(大麦斑病病菌)、黑麦喙孢、壳针孢属引起的病害,对葡萄上的葡萄钩丝壳也有效。如与敌菌丹混用( $125+600\text{g}/\text{hm}^2$ )可防治冬小麦颖枯病,与多菌灵混用( $125+100\text{g}/\text{hm}^2$ )可防治类菱毛壳小假尾孢(*Pseudocercospora herpotrichoides*)引起的病害。

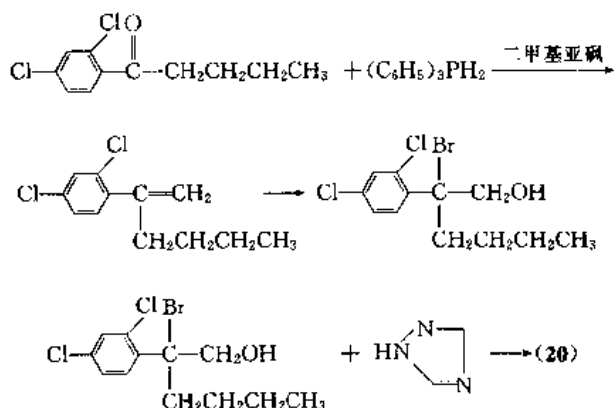
3.2.3.5. 己唑醇<sup>[49]</sup> 己唑醇(hexaconazole) [79983-71-4](20),  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$ , 分子量 314.2。(RS)-2-(2,4-二氯苯基)-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-2-己醇 [(RS)-2-(2,4-dichlorophenyl)-1-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)-2-hexanol]。

该杀菌剂由英国 ICI 公司农业化学品部开发。



纯品为无色晶体,熔点  $111^\circ\text{C}$ , 蒸气压  $0.01\text{mPa}$  ( $20^\circ\text{C}$ ), 密度 ( $25^\circ\text{C}$ )  $1.29\text{g}/\text{cm}^3$ 。溶解度 ( $20^\circ\text{C}$ ):  $0.018\text{mg}/\text{L}$  水,  $246\text{g}/\text{L}$  甲醇,  $164\text{g}/\text{L}$  丙酮,  $59\text{g}/\text{L}$  甲苯,  $0.8\text{g}/\text{L}$  己烷。稳定性: 室温 ( $40^\circ\text{C}$  以下) 至少 9 个月内不分解, 酸、碱性 (pH 5.7~9) 水溶液中 30d 内稳定, pH 7 水溶液中紫外线照射下 10d 内稳定。

2,4-二氯苯基丁基酮与  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}_2$  在二甲基亚砜中反应, 得 2-(2,4-二氯苯基)-1-己烯, 该化合物转变成溴代醇, 再与 1,2,4-三唑反应, 即制得己唑醇。反应如下:



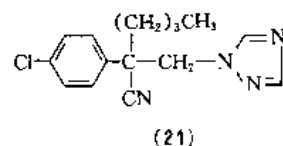
雄大白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $2189\text{mg}/\text{kg}$ , 雌大白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $6071\text{mg}/\text{kg}$ , 大白鼠急性经皮毒性  $\text{LD}_{50} > 2000\text{mg}/\text{kg}$ 。对兔皮肤无刺激作用, 但对眼睛有轻微刺激作用。雄小白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $612\text{mg}/\text{kg}$ , 雌小白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $918\text{mg}/\text{kg}$ 。鱼毒  $\text{LC}_{50}$  ( $96\text{h}$ ): 鲤鱼  $5.94\text{mg}/\text{L}$ , 虹鳟  $> 6.7\text{mg}/\text{L}$ 。水蚤  $\text{LC}_{50}$

( $48\text{h}$ ):  $2.9\text{mg}/\text{L}$ 。野鸭急性经口毒性  $\text{LD}_{50} > 4000\text{mg}/\text{kg}$ , 蜜蜂急性接触毒性  $\text{LD}_{50} > 100\mu\text{g}/\text{蜜蜂}$ , 经口毒性  $\text{LD}_{50} > 100\mu\text{g}/\text{蜜蜂}$ 。无致突变作用, 在作物中残留量  $< 0.01 \sim 0.03\text{mg}/\text{kg}$ , 在土壤中降解快、移动性差。

本品为三唑类杀菌剂,是麦角甾醇的生物合成抑制剂,对真菌(尤其是担子菌纲和子囊菌纲)引起的病害有广谱性的保护和铲除作用。以  $10 \sim 20\text{mg}/\text{L}$  喷雾,能有效地防治苹果白粉病菌和苹果黑星菌、葡萄上的葡萄球座菌和葡萄钩丝壳菌;以  $20 \sim 50\text{mg}/\text{L}$  喷雾,可防止咖啡上的咖啡驼孢锈菌;以  $20 \sim 50\text{g}/\text{hm}^2$  可防治花生上的尾孢霉菌。如以  $15 \sim 20\text{mg}/\text{L}$  可防治葡萄白粉病和黑腐病;  $10 \sim 20\text{mg}/\text{L}$  防治苹果黑星病和白粉病;  $30\text{g}/\text{hm}^2$  喷施 3 次,防治咖啡锈病,药效优于三唑酮 ( $250\text{g}/\text{hm}^2$  喷施 3 次)。

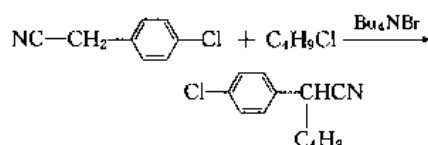
3.2.3.6. 腈菌唑<sup>[50]</sup> 腈菌唑(myclobutanil) [88671-89-0](21),  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClN}_4$ , 分子量 286.8。2-(4-氯苯基)-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)己腈 [2-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl methyl) hexanenitrile]。

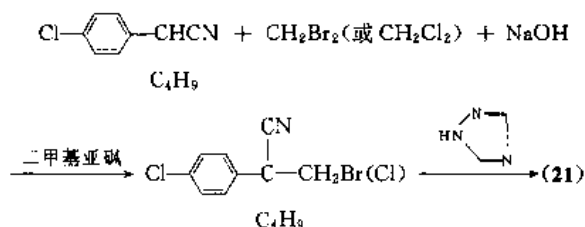
该杀菌剂由罗姆-哈斯公司开发。



原药为淡黄色固体,熔点  $63 \sim 68^\circ\text{C}$ , 纯品为无色针状结晶,熔点  $68 \sim 69^\circ\text{C}$ , 沸点  $202 \sim 208^\circ\text{C}/0.13\text{kPa}$  ( $1\text{mmHg}$ ), 蒸气压  $213\text{mPa}$  ( $25^\circ\text{C}$ )。溶解度 ( $25^\circ\text{C}$ ):  $142\text{mg}/\text{L}$  水, 溶于醇、芳烃、酯、酮 ( $50 \sim 100\text{g}/\text{L}$ ), 不溶于脂族烃。 $K_{ow}$  871 (pH 7~8,  $25^\circ\text{C}$ )。稳定性: 日光下其水溶液降解, 在土壤中半衰期  $\text{DT}_{50}$  为 222d (消毒水)、0.8d (敏化消毒水)、25d (池塘水); 在 pH 5、7、9 条件下于  $28^\circ\text{C}$ , 28d 内不水解; 在土壤中  $\text{DT}_{50}$  为 66d (粉砂壤土), 在厌氧条件下不降解。

在氮气保护下,4-氯代苯乙腈、1-氯丁烷、溴化四丁铵和少量表面活性剂混合后,滴加氢氧化钠水溶液,反应 4.5h, 制得 2-(4-氯苯基)己腈。2-(4-氯苯基)己腈在氮气保护下,在溴化四丁铵、氢氧化钠水溶液和少量表面活性剂存在下,与二氯甲烷反应,生成 1-氯-2-氰基-2-(4-氯苯基)己烷,该化合物在氮气保护下,与 1,2,4-三唑、氢氧化钾(或钠)水溶液在二甲基亚砜中缩合,然后减压蒸馏除去水和二甲基亚砜,即制得腈菌唑。反应如下:



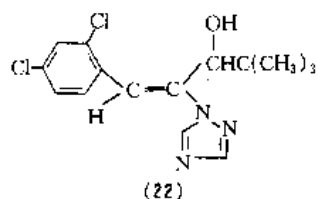


雄大鼠急性经口  $\text{LD}_{50}$  为 1600mg/kg, 雌大鼠为 2290mg/kg, 兔急性经皮  $\text{LD}_{50} > 5000\text{mg/kg}$ 。对鼠、兔皮肤无刺激作用, 对眼睛有轻微刺激, 对豚鼠无皮肤过敏反应。大鼠 90d 饲喂试验的无作用剂量为 10mg/kg 饲料。对鼠、兔无致突变作用, 活体小鼠试验无诱变, Ames 试验为阴性。鹌鹑急性经口  $\text{LD}_{50}$  为 510mg 有效成分/kg 原药, 灰斑鸡急性经口  $\text{LD}_{50}$  为 1635mg/kg。鱼毒  $\text{LC}_{50}$  (96h): 蓝鳃 2.4mg/L, 虹鳟 4.2mg/L, 鲤鱼(48h) 5.8mg/L。水蚤  $\text{LC}_{50}$  (48h) 11mg/L。

本品属唑类杀菌剂, 是麦角甾醇的生物合成抑制剂, 具内吸性, 杀菌谱广。防治仁果上的真菌(白粉菌目、胶锈菌属和黑星菌属)以 3.7~7.5g 有效成分/hm<sup>2</sup> 喷雾; 防治核果上的白粉菌目、齿裂菌属、链核盘菌属和疣双胞锈菌, 以 35~56g 有效成分/hm<sup>2</sup> 喷雾; 防治葡萄上的钩丝壳属菌, 以 84~140g 有效成分/hm<sup>2</sup> 喷雾; 防治黄瓜上的白粉菌属和单丝壳属菌, 以 56~70g 有效成分/hm<sup>2</sup> 喷雾。如用 3.0~6.0g 有效成分/hl 喷雾, 可防治苹果黑星病和白粉病; 用 30g 有效成分/hm<sup>2</sup> 每 14d 喷雾一次, 可防治葡萄簇和果实黑腐病; 用 10~20g 有效成分/100kg 种子进行种子处理, 可防治麦散黑穗病菌、网腥黑粉菌、小麦颖枯病菌、镰刀菌和麦类核腔菌引起的种传病害; 用 10g 有效成分/100kg 种子进行种子处理, 可防治大麦柄锈菌对叶部的侵染; 用 0.1g 有效成分/L 浸渍处理收获后的柑桔, 可防治青霉菌。

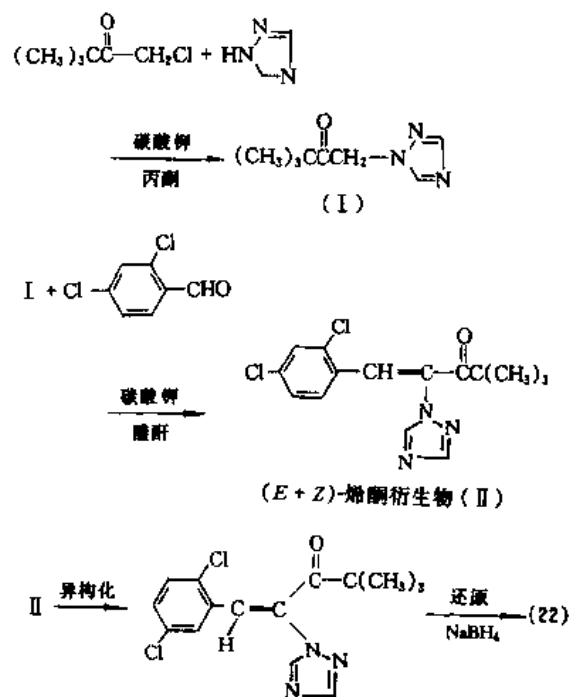
3.2.3.7. 烯唑醇<sup>[61]</sup> 烯唑醇(diniconazole) [83657-24-3] (22) diniconazole, [83657-18-5] diniconazole-M[(E)-(R)-(-)-isomer], [83657-19-6] (E)-(S)-(+)-isomer, [76714-88-0] (E)-isomers, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O, 分子量 326.2。(E)-(RS)-1-(2,4-二氯苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-1-戊烯-3-醇[(E)-(RS)-1-(2,4-dichlorophenyl)-4,4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-1-penten-3-ol]。

Takano, H. 等报道该杀菌剂, diniconazole-M, Sumi-8, Sumieight (Sumitomo)。日本住友化学公司(Sumitomo Chemical Co.) 和 Valent 开发。



原药为无色结晶固体, 熔点 134~156℃, 密度(20℃) 1.32g/cm<sup>3</sup>, 蒸气压 4.9mPa (25℃)。溶解度: (25℃) 4.1mg/L 水, (23℃) 95g/kg 甲醇, 14g/kg 二甲苯, 95g/kg 丙酮, 700mg/kg 己烷。K<sub>ow</sub> 20000 (25℃)。在通常贮存条件下稳定, 对热、光和潮湿稳定。

由 α-氯频哪酮与 1H-1,2,4-三唑反应, 生成物再与 2,4-二氯苯甲醛反应, 生成 (Z+E)-烯酮衍生物, 经异构化, 还原, 即得产品 (E-醇衍生物)。反应如下:



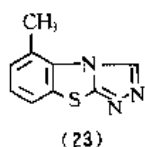
雄大鼠急性经口  $\text{LD}_{50}$  为 639mg/kg, 雌大鼠为 474mg/kg, 大鼠急性经皮  $\text{LD}_{50} > 5000\text{mg/kg}$ 。本品对皮肤无刺激作用, 对眼睛有轻微刺激。Ames 试验结果为阴性。北美鹌鹑  $\text{LD}_{50}$  为 1490.2mg/kg, 野鸭  $\text{LD}_{50} > 2000\text{mg/kg}$ 。鱼毒  $\text{LC}_{50}$  (96h): 鲤鱼 4.0mg/L, 日本死鱼 6.8mg/L。

本品属三唑类杀菌剂, 是麦角甾醇的生物合成抑制剂, 具有广谱和内吸活性, 有预防和治疗作用。叶面施药可防治葡萄、禾谷类作物和水果上的白粉病菌和黑星病菌, 种子处理可防治禾谷类的腥黑粉菌和黑粉菌, 也可推荐防治蔷薇上的短尖多胞锈菌和蔷薇单丝壳菌、花生叶斑病菌、香蕉上的香蕉球腔菌和咖啡上的锈菌目菌。如以 50~125g 有效成分/hm<sup>2</sup> 叶面喷施, 可防治谷类白粉病、叶锈病、条锈病; 与多菌灵混用, 可防治眼点病, 小麦颖枯病、叶斑病、叶斑枯病, 大麦网斑病, 1~5g/100kg 种子进行拌种, 可防治黑穗病、腥黑穗病, 5~10g/100kg 种子进行拌种, 可防治条纹病; 20~40ppm 可防治葡萄白粉病和黑腐病; 25~50ppm 可防治苹果黑星病和白粉病; 80~250g/hm<sup>2</sup> 能防治花生早期和晚期叶斑病, 本品增产显著, 也能防治白茎腐病和锈病。对芦笋茎枯病、黑

穗酯果白粉病, 梨和苹果的黑星病等亦有优异的防治效果。

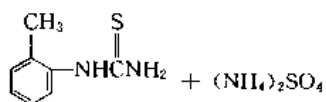
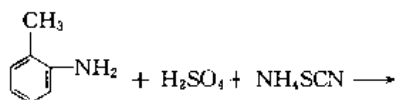
3.2.3.8. 三环唑<sup>[52,53]</sup> 三环唑(tricyclazole) [41814-78-2] (23), 又名克瘟唑、克瘟灵、稻瘟唑,  $C_9H_7N_3S$ , 分子量 189.2。5-甲基-1,2,4-三唑并[3,4-*b*]苯并噻唑[5-methyl-1,2,4-triazolo[3,4-*b*][1,3]benzothiazole, 5-methyl-1,2,4-triazolo[3,4-*b*]benzothiazole]。

Froyd, J. D. 等首先介绍其杀菌活性, 1975年由美国礼来公司 (Eli Lilly & Co.) 开发。

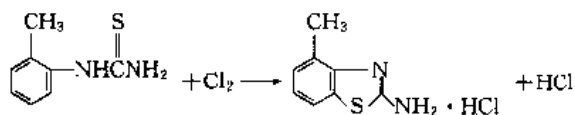


纯品为白色结晶固体, 熔点 187~188℃, 25℃蒸汽压 26.67μPa。溶解度(25℃): 1.6g/L 水, 10.4g/L 丙酮、乙腈, 500g/L 以上氯仿, 25g/L 乙醇、甲醇, 4.2g/L 苯, 2.1g/L 二甲苯。对光、水、热稳定。原药为橙色结晶固体。

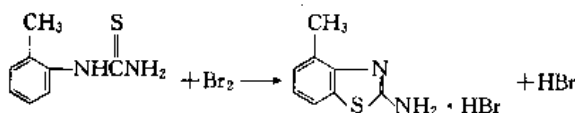
在反应釜中加入溶剂和邻甲苯胺, 在搅拌冷却下加入硫酸, 再加入硫氰酸铵, 加热, 于 60~90℃ 反应 6~10h, 回收溶剂氯苯, 冷却过滤, 干燥, 得邻甲苯基硫脲, 熔点 154~160℃。反应如下:



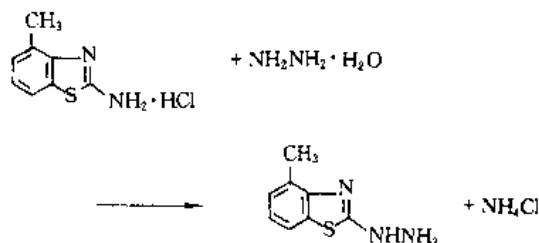
在反应釜中投入邻甲苯基硫脲和溶剂 1,2-二氯乙烷, 于 27~33℃ 通氯反应, 然后在 40℃ 保温 1h, 回收溶剂后, 加水, 冷却, 过滤, 滤饼即为生成物 4-甲基-2-氨基苯并噻唑盐酸盐。反应如下:



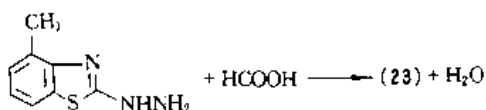
或



上述盐酸盐、溶剂乙二醇和水合肼依次加入反应釜, 搅拌下加热, 于 110~120℃ 回流反应 6~8h。反应毕, 冷却, 过滤, 回收乙二醇, 滤饼经洗涤, 得 4-甲基-2-肼基苯并噻唑。反应如下:



往反应釜中投入 4-甲基-2-肼基苯并噻唑, 再加入甲酸和溶剂二甲苯, 搅拌下逐渐升温至回流(105~110℃), 反应 6~8h, 回收溶剂后加水, 冷却, 过滤, 滤饼经洗涤、干燥后, 得三环唑。通常加工成 20% 可湿性粉剂。反应如下:



原药 灰色或淡黄色至棕黄色粉末, 无可见外来杂质 (GB 12685-90)。

| 指标名称         | 指 标    |      |      |
|--------------|--------|------|------|
|              | 特级品    | 一级品  | 二级品  |
| 有效成分含量, %    | ≥ 95.0 | 90.0 | 80.0 |
| 干燥减量, %      | ≤ 1.0  | 1.5  | 2.0  |
| 酸度 (以硫酸计), % | ≤ 0.3  | 0.7  | 0.9  |

20% 可湿性粉剂 灰色或浅黄色至棕黄色疏松粉末 (HG 2161-91)。

| 指标名称              | 指 标                                  |
|-------------------|--------------------------------------|
| 有效成分含量, %         | 20.0 <sup>+1.2</sup> <sub>-0.6</sub> |
| 细度 (通过 45μm 筛), % | ≥ 95                                 |
| 润湿时间, min         | ≤ 1                                  |
| 悬浮率, %            | ≥ 70                                 |
| pH 值              | 6~8                                  |

急性经口毒性 LD<sub>50</sub>: 大白鼠 358mg/kg (雄)、223mg/kg (雌), 小白鼠 545mg/kg (雄)、500mg/kg (雌), 野鸭和鹌鹑 >100mg/kg, 狗 >50mg/kg。免急性经皮毒性 LD<sub>50</sub> >2000mg/kg; 在 0.1ml (78mg) 剂量下, 对眼睛有轻微刺激作用, 而在上述剂量下对皮肤无刺激作用。两年饲喂试验的无作用剂量: 大白鼠 275mg/kg, 小白鼠 400mg/kg。LC<sub>50</sub> (96h): 金鱼 13.5mg/L, 铜吻鳞鳃太阳鱼 16.0mg/L, 虹鳟 7.3mg/L。对人的 ADI 为 0.04~0.08mg/kg。作用机制为抑制孢子萌发和附着孢的形成, 从而阻止病原菌的侵入和减少梨形孢孢子的产生。

贮运时, 严防潮湿和日晒, 不得与种子、饲料、食物混放, 避免与皮肤、眼睛接触, 防止出口、鼻吸入。施药时不要将药液喷到幼苗上。若药液溅到眼睛里和皮肤上,

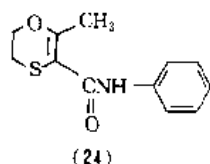
应用大量清水冲洗,如不慎中毒,应移至新鲜空气处,经口摄入者应催吐,无特殊解毒药剂,应对症治疗。

内吸杀菌剂,对移栽和直播水稻稻瘟病有特殊的防效,用量平地为  $1.5 \sim 2.4 \text{g/hm}^2$ ,苗床为  $5 \sim 20 \text{g/hm}^2$ ,叶面喷雾为  $150 \sim 400 \text{g/hm}^2$ ,其防治效果优于异稻瘟净、稻瘟灵、克瘟散等杀菌剂,防效在 90% 以上,持效期 15~20d。

### 3.2.4. N-丁烯酰苯胺类杀菌剂

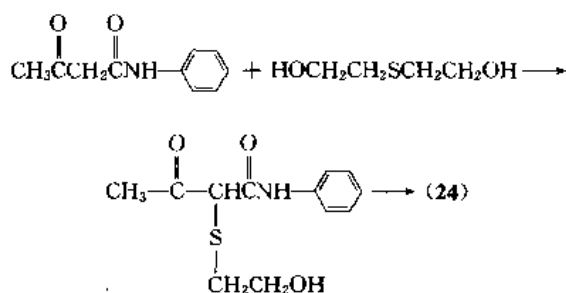
3.2.4.1. 萎锈灵<sup>[64]</sup> 萎锈灵(carboxin)[5234-68-4](24), $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ ,分子量 235.30。5,6-二氢-2-甲基-N-苯基-1,4-氧硫杂苄-3-甲酰胺(5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide);2,3-二氢-6-甲基-5-苯基氨基甲酰基-1,4-氧硫杂苄(2,3-dihydro-6-methyl-5-phenylcarbamoyl-1,4-oxathi-in)。

1960年由美国尤尼罗伊尔公司(Uniroyal, Inc.)实验室发现它的内吸杀菌作用,1966年在大田试验中确定了药效并在加拿大埃尔夫拉建厂投产。



原药的纯度>97%,为无色固体,熔点  $91.5 \sim 92.5^\circ\text{C}$ ,其双晶熔点  $98 \sim 100^\circ\text{C}$ ,蒸气压  $0.025 \text{mPa}$  ( $25^\circ\text{C}$ )。溶解度( $25^\circ\text{C}$ ):  $199 \text{mg/L}$  水,  $177 \text{g/L}$  丙酮,  $353 \text{g/L}$  二氯甲烷,  $92.5 \text{g/L}$  乙酸乙酯,  $88 \text{g/L}$  甲醇。稳定性:在土壤中半衰期  $\text{DT}_{50}$  约 24h。除强碱及酸性农药外,可与大多数农药混配。

N-乙酰乙酰苯胺( $\text{AcCH}_2\text{CONHPh}$ )与双(2-羟基乙基)硫醚( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )和 NaOH 在  $35^\circ\text{C}$  下反应,然后加 50%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并于  $35 \sim 37^\circ\text{C}$  下反应 5h,再加入盐酸和对甲苯磺酸,反应混合物在  $75 \sim 80^\circ\text{C}$  下环合得到萎锈灵。反应如下:



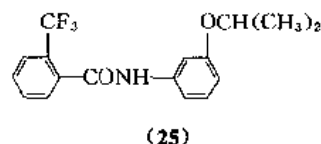
萎锈灵对大白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $3820 \text{mg/kg}$ ,对兔急性经皮毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $8000 \text{mg/kg}$ ;每日以 100、200 和 600ppm 萎锈灵饲养鼠和狗两年后,无不良影响。对野

鸭毒性  $\text{LC}_{50}$  (8d)  $> 4640 \text{mg/kg}$  饲料;对鹌鹑  $\text{LC}_{50}$  (8d)  $> 10000 \text{mg/kg}$  饲料。鱼毒性  $\text{LC}_{50}$  (96h): 蓝鳃  $1.2 \text{mg/L}$ , 虹鳟  $2.0 \text{mg/L}$ 。本品为呼吸抑制剂。

内吸性杀菌剂,用来处理小麦和大麦种子以防治小麦散黑穗病或大麦真散黑穗病。对防治丝核菌很有效,因此特别适用于作棉花、花生和甜菜等蔬菜的种子处理剂。亦可用作木材防腐剂。浓度  $< 8 \text{ppm}$  的药剂能阻止担子菌的菌丝生长。并能防治小麦叶锈病,豆锈病,棉花立枯病、黄萎病。

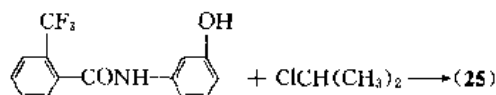
3.2.4.2. 氟酰胺<sup>[55]</sup> 氟酰胺(flutolanil)[66332-96-5](25), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_2$ ,分子量 323.3。 $\alpha,\alpha,\alpha$ -三氟-3'-异丙氧基邻甲基苯甲酰苯胺 [ $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-3'-isopropoxy-o-toluanilide];3'-异丙氧基-2-(三氟甲基)-N-苯甲酰苯胺 [3'-isopropoxy-2-(trifluoromethyl)benzanilide]。

Araki, F. 和 Yabutani, K. 报道了该杀菌剂,日本农药公司开发。

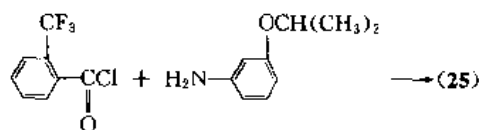


无色晶体,熔点  $102 \sim 103^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  蒸气压  $1.77 \text{mPa}$ 。溶解度 ( $20^\circ\text{C}$ ):  $9.6 \text{mg/L}$  水,  $238 \text{g/L}$  氯仿,  $3 \text{g/L}$  己烷,  $606 \text{g/L}$  甲醇,  $65 \text{g/L}$  甲苯。

3-(2-三氟甲基苯甲酰氨基)苯酚与 2-氯代丙烷反应,即得产品。反应如下:



2-三氟甲基苯甲酰氯在冰冷却下,加到四氢呋喃中,在三乙胺存在及室温条件下,与 3-异丙氧基苯胺反应 2h,即得产品。反应如下:

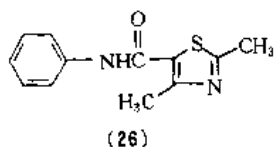


大、小鼠急性经口  $\text{LD}_{50} > 10000 \text{mg/kg}$ ,鲤鱼  $\text{LC}_{50}$  (48h)  $2.4 \text{mg/L}$ 。对哺乳动物和水生动物毒性均很低。

本品属酰胺类杀菌剂,具有内吸杀菌活性,用以防治某些担子菌纲真菌。防治丝核菌引起的水稻纹枯病,  $50 \text{mg/L}$  的防效为 100%,对果树、蔬菜无药害。

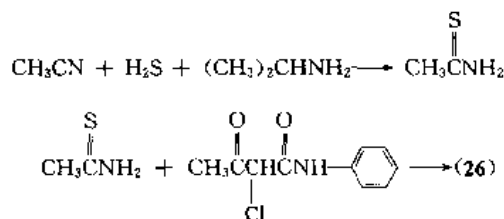
3.2.4.3. 噻菌胺<sup>[56]</sup> 噻菌胺(metsulfovax)[21452-18-6](26), $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}$ ,分子量 232.3。2,4-二甲基-1,3-噻唑-5-羧基苯胺(2,4-dimethyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide)。

由美国尤尼罗伊尔公司评述该杀菌剂。



本品为晶体, 熔点 140~142℃, 蒸气压 0.0017mPa (25℃), 密度 1.27g/cm<sup>3</sup>。溶解度: 342mg/L 水, 320mg/L 己烷, 171g/L 甲醇, 12.9g/L 甲苯。酸性, pK<sub>a</sub> 2.05。土壤中半衰期 DT<sub>50</sub> 约 7d。

乙腈、硫化氢与异丙胺在 6.86MPa (7.0kgf/cm<sup>2</sup>) 压力下, 100~105℃ 反应 4h, 生成硫代乙酰胺, 然后再与 CH<sub>3</sub>COCHClCONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 在 65~70℃ 反应 20min, 即制得产品。反应如下:



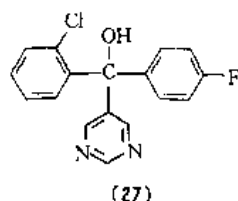
大鼠急性经口 LD<sub>50</sub> 为 3929mg/kg, 兔急性经皮 LD<sub>50</sub> > 2000mg/kg, 大鼠急性吸入 LC<sub>50</sub> (4h) > 5.7mg/L 空气。2 年饲喂试验的无作用剂量: 雌大鼠 50mg/kg 饲料, 雄大鼠 400mg/kg 饲料。野鸭 LC<sub>50</sub> (8d) > 5620mg/kg 饲料, 蓝鳃 LC<sub>50</sub> (96h) 34mg/L, 水蚤 LC<sub>50</sub> (48h) > 97mg/L。

本品属苯酰胺类杀菌剂, 对疫霉属和腐霉属菌有特效, 与甲霜灵相比, 在土壤中移动性差、更稳定、不易被微生物降解, 土壤处理时, 迅速被根吸收, 在根部的浓度比甲霜灵高。田间试验表明, 烟草在种植前用本品拌种或撒施和拌土, 对黑胫病有优异防效, 撒施用量为 0.5~1.5kg/hm<sup>2</sup>, 灌浇为 0.025~0.075g/株。辣椒在移植前用 1~4kg 有效成分/hm<sup>2</sup> 撒施和拌毒土, 可有效防治根腐病。在 1~2g 有效成分/m<sup>2</sup> 剂量可有效防治柑桔根腐病和茎腐病。

### 3.2.5. 嘧啶类杀菌剂

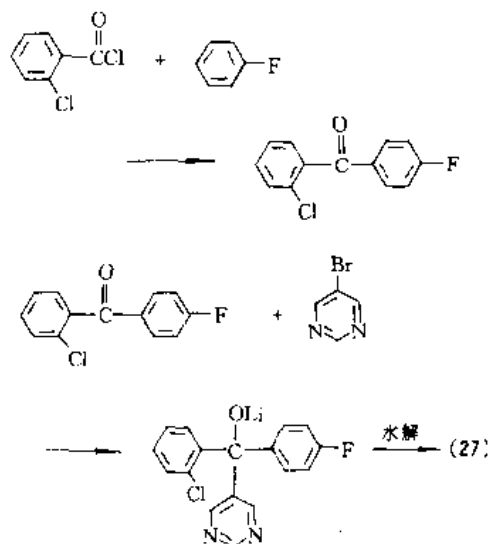
3.2.5.1. 氟苯嘧啶醇<sup>[57]</sup> 氟苯嘧啶醇(nuarimol) [63284-71-9] (27), C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ClFN<sub>2</sub>O, 分子量 331.2。(±)-2-氯-4'-氟-α-(嘧啶-5-基)二苯基甲醇[(±)-2-chloro-4'-fluoro-α-(pyrimidin-5-yl)benzhydryl alcohol]。

由礼来公司(现为 Dow Elanco)1980 年在希腊投产。



无色晶体, 熔点 126~127℃, 蒸气压 < 0.0027mPa (25℃)。溶解度 (25℃): 26mg/L (pH 7) 水, 170g/L 丙酮, 55g/L 甲醇, 20g/L 二甲苯, K<sub>ow</sub> 为 1500。在 pH 3.5~13.5, 66% 二甲基甲酰胺中, 无可滴定的基团。稳定性: 在试验的最高贮存温度 52℃ 下稳定, 在日光下分解。

邻氯苯甲酰氯与氟苯缩合, 所得生成物与 5-溴代嘧啶、丁基锂在四氢呋喃中反应, 水解, 即制得氟苯嘧啶醇。反应如下:



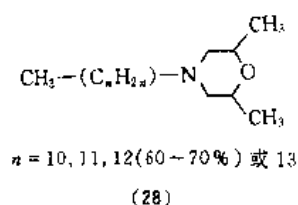
大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 1250mg/kg (雄)、2500mg/kg (雌), 小白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 2500mg/kg (雄)、3000mg/kg (雌), 警犬 500mg/kg。兔急性经皮毒性 LD<sub>50</sub> > 2000mg/kg, 在上述剂量下对皮肤无刺激作用, 以 0.1ml (71mg) 对眼睛有轻微刺激性。大白鼠急性吸入毒性 LC<sub>50</sub> (1h) 0.37mg (原药)/L 空气。在 2 年饲喂试验中, 对大白鼠和小白鼠的无作用剂量为 50mg/kg 饲料。鹌鹑急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 200mg/kg。在连续流动系统中, 浓度 1.1mg/L, 7d 未观察到对蓝鳃鱼的影响。

本品为麦角甾醇的生物合成抑制剂, 具内吸性, 对许多植物病原真菌有活性。对大麦和小麦以 40g/hm<sup>2</sup> 进行茎叶喷雾, 能防治大麦白粉病; 也可以 100~200mg/kg 种子对大麦和小麦进行拌种, 也能防治白粉病; 也可防治果树上由白粉菌和黑星菌引起的病害。

### 3.2.6. 吗啉类杀菌剂

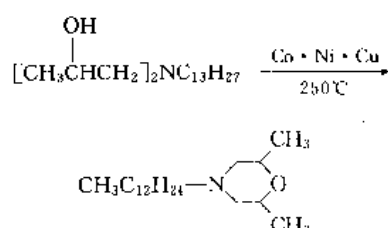
3.2.6.1. 十三吗啉<sup>[58,59]</sup> 十三吗啉(tridemorph) [24602-82-6] (28), C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>NO, 分子量 297.5。2,6-二甲基十三烷基吗啉 (2,6-dimethyl-4-tridecylmorpholine), 后发现本品为 C<sub>11</sub>~C<sub>14</sub>-4-烷基-2,6-二甲基吗啉同系物所组成, 其中 4-十三烷基异构体含量为 60~70%, 混合物为 [81412-43-3]。

1969 年由德国巴斯夫公司开发并投产。



黄色油状液体, 具有轻微的氨味, 沸点  $134^\circ\text{C}/66.7\text{Pa}$  ( $0.5\text{mmHg}$ ), 蒸气压 ( $20^\circ\text{C}$ ) 为  $6.4\text{mPa}$ 。溶解度:  $11.7\text{mg/L}$  水, 能与丙酮、苯、氯仿、环己烷、乙醇、橄榄油混合。 $K_{ow}$  15800 ( $\text{pH } 7$ )。在密闭容器中贮存两年不变质。

工业上一般用  $N,N$ -二(2-羟基丙基)十三烷基胺 ( $\text{Me}(\text{CH}_2)_{12}\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Me}]_2$ ) 和过量氢在  $250^\circ\text{C}$  下通过由钴、镍、铜和三氧化二铝组成的催化床来制备十三吗啉。反应如下:

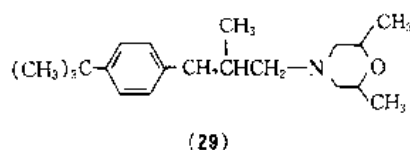


大白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $480\text{mg/kg}$ , 大白鼠急性经皮毒性  $\text{LD}_{50} > 4000\text{mg/kg}$ 。大白鼠急性吸入毒性  $\text{LC}_{50}(4\text{h})$   $4.5\text{mg/L}$  空气。两年饲喂无作用剂量: 大白鼠  $30\text{mg/kg}$  饲料, 小白鼠  $> 90\text{mg/kg}$  饲料。

本品为内吸性杀菌剂, 兼具铲除及保护作用, 可通过叶面及根部吸收。用于防治谷类作物上的禾白粉 ( $0.5 \sim 0.75\text{L/hm}^2$ ), 香蕉上的球腔菌属 ( $0.6 \sim 0.9\text{L/hm}^2$ ), 橡胶树上的橡胶树粉孢 ( $0.2 \sim 0.4\text{L/hm}^2$ ) 及坏损外担菌。

3.2.6.2. 丁苯吗啉<sup>[60,61]</sup> 丁苯吗啉 (fenpropimorph) [67306-03-0] (29), [67564-91-4] (顺式异构体),  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{NO}$ , 分子量 303.5。 (±)-顺-4-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙基]-2,6-二甲基吗啉 [(±)-*cis*-4-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methylpropyl]-2,6-dimethylmorpholine]。

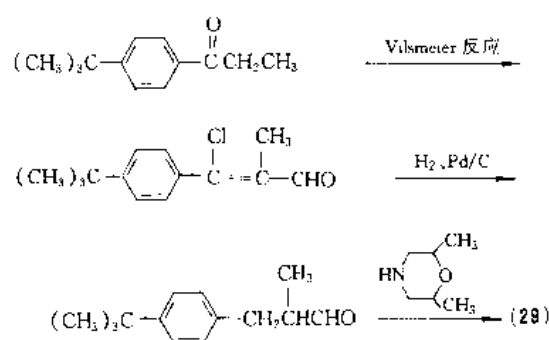
Bohnen, K. 和 Pfiffner, A. 以及 Pommer, E. H. 和 Himmele, W. 报道该杀菌剂, 巴斯夫公司和马格公司 (Dr. R. Maag Ltd.) 及罗纳-普朗克公司农业部 1983 年在德国投产。



纯品为无色油状液体, 原药为淡黄色油状液体, 具芳香味, 沸点  $120^\circ\text{C}/6.67\text{Pa}$  ( $0.050\text{mmHg}$ ), 蒸气压 ( $20^\circ\text{C}$ )

$2.3\text{mPa}$ , 密度 ( $20^\circ\text{C}$ )  $0.931\text{g/cm}^3$ , 折射率  $n_D^{20}$  1.4940, 闪点约  $105^\circ\text{C}$ 。溶解度 ( $25^\circ\text{C}$ ):  $4.3\text{mg/kg}$  ( $\text{pH } 7$ ) 水,  $> 1\text{kg/kg}$  丙酮、氯仿、环己烷、乙醚、乙醇、乙酸乙酯、甲苯。 $K_{ow}$  11500。碱性  $\text{p}K_a$  7.02 ( $20^\circ\text{C}$ )。室温下在密闭容器中稳定 3 年以上, 对光稳定。  $50^\circ\text{C}$  时在  $\text{pH } 3, 7, 9$  条件下会水解。

在  $20^\circ\text{C}$  以下, 将三氯氧磷加入到二甲基甲酰胺中, 升温至  $70 \sim 80^\circ\text{C}$ , 滴加 4-叔丁基苯基乙基酮, 然后在  $70 \sim 80^\circ\text{C}$  下反应 5h, 接着在  $70^\circ\text{C}$  以下, 用 30% 氢氧化钠处理, 得到 96% 烯醛, 该烯醛在钨-碳催化下加氢还原, 得相应的饱和醛, 后者与 2,6-二甲基吗啉反应, 即制得丁苯吗啉。反应如下:

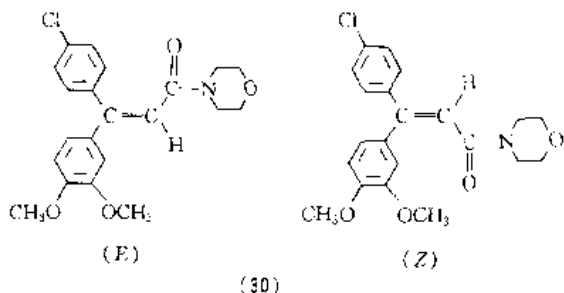


大白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  约  $3000\text{mg/kg}$ , 小白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $5958\text{mg/kg}$ , 大白鼠经皮毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $4200\text{mg/kg}$ 。对兔和豚鼠皮肤有刺激作用, 对兔眼睛有轻微刺激。大白鼠急性吸入毒性  $\text{LC}_{50}(4\text{h})$   $2.9\text{mg/L}$  空气。饲喂试验的无作用剂量: 雄性大白鼠  $0.3\text{mg/kg}$  饲料, 雌性大白鼠  $0.4\text{mg/kg}$  饲料, 雄性小白鼠  $3.0\text{mg/kg}$  饲料, 雌性小白鼠  $3.5\text{mg/kg}$  饲料。在这些饲喂试验中, 未观察到致癌作用。鱼毒性  $\text{LC}_{50}(96\text{h})$ : 虹鳟  $9.5\text{mg/L}$ , 鲤鱼  $3.2\text{mg/L}$ 。

留醇还原抑制剂。以  $750\text{g/hm}^2$  的剂量喷雾, 可防治禾谷类作物、豆类和甜菜上的甜菜生尾孢、禾白粉菌、黑麦喙孢、甜菜单胞锈菌、柄锈菌等真菌引起的作物病害。如用  $0.5 \sim 1.25\text{kg/t}$  种子处理种子, 可防治大、小麦白粉病、叶锈病、条锈病和禾谷类黑穗病, 对棉花立枯病也有效。以  $750\text{g/hm}^2$  的剂量对谷类白粉病和锈病有卓越防效。本品具有保护和治疗作用, 并可向顶传导, 对新生叶的保护达 3~4 周。

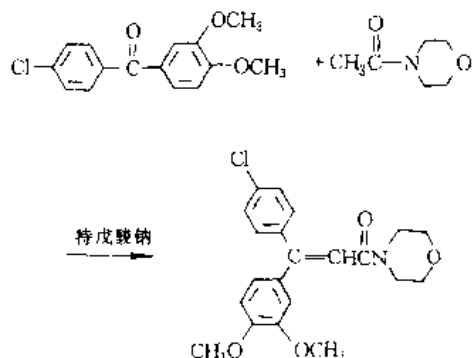
3.2.6.3. 烯酰吗啉<sup>[62,63]</sup> 烯酰吗啉 (dimethomorph) [110488-70-5] (30),  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$ , 分子量 387.9。4-[3-(4-氯苯基)-3-(3,4-二甲氧基苯基)丙烯酰]吗啉 (Z 与 E 的比一般为 4:1) [4-[3-(4-chlorophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acryloyl]morpholine]。

Albert, G. 等首先叙述了其杀菌活性, 由 Shell Forschung (Agrar) GmbH 开发。



无色晶体, 熔点  $127\sim 148^{\circ}\text{C}$ , (Z)-异构体  $169.2\sim 170.2^{\circ}\text{C}$ , (E)-异构体  $135.7\sim 137.5^{\circ}\text{C}$ 。蒸气压 ( $20^{\circ}\text{C}$ )  $24\text{mPa}$ 。溶解度 ( $20\sim 23^{\circ}\text{C}$ ):  $<50\text{mg/L}$  水,  $15\text{g}$  (Z) /  $\text{L}$ 、 $88\text{g}$  (E) /  $\text{L}$  丙酮,  $27\text{g}$  (Z) /  $\text{L}$  环己酮,  $315\text{g}$  (Z) /  $\text{L}$  二氯甲烷,  $40\text{g}$  (Z) /  $\text{L}$ 、 $272\text{g}$  (E) /  $\text{L}$  二甲基甲酰胺,  $0.04\text{g}$  (E) /  $\text{L}$  乙烷,  $7\text{g}$  (Z) /  $\text{L}$  甲醇、甲苯。稳定性: 在暗处稳定 5d 以上, 在日光 [仅 (Z) 有杀菌力] 下 (E)-异构体和 (Z)-异构体互变; 水解很缓慢。

4-氯-3',4'-二甲氧基二苯酮与乙酰吗啉在含有特戊酸钠的甲苯中回流 8h 并经处理后得到烯酰吗啉。反应如下:



大白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $3900\text{mg/kg}$ , 小白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50} > 5000\text{mg/kg}$ 。大白鼠急性经皮毒性  $\text{LD}_{50} > 2000\text{mg/kg}$ 。对兔眼睛和皮肤无刺激作用。大白鼠急性吸入毒性  $\text{LC}_{50} > 4.2\text{mg/L}$  空气。90d 饲喂试验的无作用剂量: 大白鼠  $200\text{mg/kg}$  饲料, 狗  $450\text{mg/kg}$  饲料。大白鼠 2 年研究结果表明无致癌性。野鸭急性经口  $\text{LD}_{50} > 2000\text{mg/kg}$ , 鱼毒性  $\text{LC}_{50}$  (96h)  $14\text{mg/L}$ 。

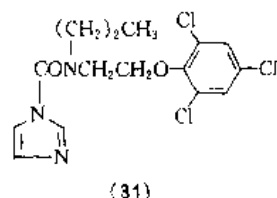
对霜霉属、疫霉属真菌特别有效, 对腐霉属真菌效果较差。烯酰吗啉以  $15\sim 25\text{g/hl}$  或  $150\sim 250\text{g/hm}^2$  的剂量施用, 对葡萄、马铃薯和番茄上的卵菌纲, 尤其是霜霉科和疫霉属真菌卓有成效。可与触杀性杀菌剂 (二嗪农、代森锰锌或铜化合物) 混用。如, 与代森锰锌混用 ( $200\text{g}$  本品 +  $1200\text{g}$  代森锰锌/ $\text{hm}^2$ ) 对葡萄霜霉病防效为  $96\%$ ; 两者分别以  $180\text{g} + 1200\text{g/hm}^2$  喷施, 对马铃薯晚疫病防效为  $93\%$ 。

### 3.2.7. 其他杂环类杀菌剂

3.2.7.1. 咪鲜安<sup>[64]</sup> 咪鲜安 (prochloraz)<sup>[67747-09-5]</sup> (31),  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2$ , 分子量  $376.7$ 。N-丙基-N-[2-

(2,4,6-三氯苯氧基)乙基]咪唑-1-甲酰胺 [N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]imidazole-1-carboxamide], N-丙基-N-[2-(2,4,6-三氯苯氧基)乙基]氨基甲酰基咪唑 [N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]carbamoylimidazole]。

1977 年由 Boots Co. Ltd. 公司 [现在的先灵公司农业化学品部 (Schering Agrochemicals Ltd.)] 开发。



无色结晶固体, 熔点  $46.5\sim 49.3^{\circ}\text{C}$  (纯度  $>99\%$ ), 沸点  $208\sim 210^{\circ}\text{C}/26.7\text{Pa}$  ( $0.2\text{mmHg}$ ) (分解); 蒸气压 ( $20^{\circ}\text{C}$ )  $0.48\text{mPa}$ ; 密度 ( $20^{\circ}\text{C}$ )  $1.42\text{g/cm}^3$ 。溶解度 ( $25^{\circ}\text{C}$ ):  $34\text{mg/L}$  水,  $>600\text{g/L}$  丙酮、二氯甲烷、乙醇、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯, 约  $7.5\text{g/L}$  己烷。 $K_{ow}$  为  $24000$ 。本品为碱性,  $\text{pK}_a$   $3.8$ 。稳定性: 在日光下降解, 水解 ( $20^{\circ}\text{C}$ ), 在土壤中半衰期  $\text{DT}_{50}$  5a (外推法) ( $\text{pH } 7$ ), 在强酸强碱条件下不稳定。土壤中土壤和水之间的分配系数 ( $K_d$ )  $152$  (沙壤),  $256$  (淤泥土)。本品在土壤中半衰期  $\text{DT}_{50}$   $120\text{d}$  (实验室条件下),  $7\sim 28\text{d}$  (田间条件下)。

工业品 (纯度约  $97\%$ ) 为黄棕色液体, 冷却后固化。与某些金属离子形成络合物, 例如, 咪鲜安与锰形成的络合物可用于制备可湿性粉剂。

大白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $1600\text{mg/kg}$ , 小白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $2400\text{mg/kg}$ ; 大白鼠急性经皮  $\text{LD}_{50} > 5000\text{mg/kg}$ , 野鸭 5d 的  $\text{LC}_{50} > 100000\text{mg/kg}$  饲料。对虹鳟 96h 的  $\text{LD}_{50}$  为  $1\text{mg/L}$ 。

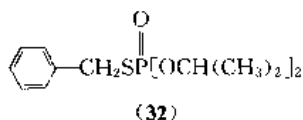
一种广谱杀菌剂, 对大田作物、水果、蔬菜、草皮及观赏植物上的多种病害具有治疗和铲除作用。用于谷类作物 ( $400\sim 600\text{g/hm}^2$ ) 可防治假尾孢属、核腔菌属、喙孢属及壳针孢属真菌, 对早期的眼点病、叶斑病和白粉病有效。用于油籽葡萄 ( $500\text{g/hm}^2$ ) 可防治链格孢属、葡萄孢属、假尾孢属、埋核盘菌属、核盘菌属真菌。防治豆科植物上的壳二孢属、葡萄孢属; 甜菜上的生尾孢属和白粉菌属。对水果、蔬菜以  $250\sim 1000\text{mg/L}$  的溶液浸渍可防治贮存期的腐烂。

### 3.2.8. 有机磷杀菌剂

3.2.8.1. 异稻瘟净<sup>[65]</sup> 异稻瘟净 (iprobenfos) [26987 47-8] (32),  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{PS}$ , 分子量  $288.3$ 。S-苄基-O,O-二异丙基硫代磷酸酯 (S-benzyl-O,O-diisopropyl phosphorothioate)。

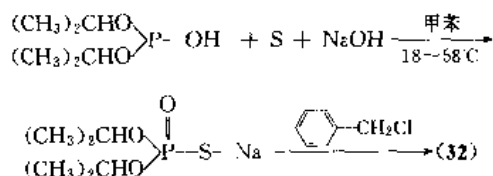
该杀菌剂由日本组合化学工业公司开发。





纯品为黄色油状液体, 沸点  $126^\circ\text{C}/5.3\text{Pa}$  ( $0.04\text{mmHg}$ ), 折射率  $n_D^{20}$  1.5106。溶解度: 水  $1\text{g/L}$ , 溶于大多数有机溶剂。

48% 的氢氧化钠水溶液在  $18\sim 58^\circ\text{C}$  加至亚磷酸二异丙酯  $[(\text{Me}_2\text{CHO})_2\text{POH}]$ 、硫黄粉和甲苯的混合物中, 生成物用水萃取, 在  $80^\circ\text{C}$  与氯甲基苯反应即得 95% 异稻瘟净。反应如下:

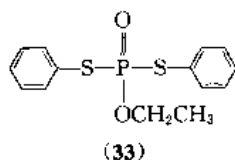


小白鼠急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $600\text{mg/kg}$ , 小白鼠急性经皮毒性  $\text{LD}_{50}$  为  $4000\text{mg/kg}$ 。鲤鱼毒性  $\text{LC}_{50}$  为  $5.1\text{mg/L}$ 。

用于防治稻瘟病的内吸性杀菌剂。主要作用机制为干扰病原菌细胞膜透性, 阻止某亲脂的几丁质前体通过细胞质膜, 阻碍几丁质的合成, 使细胞壁不能生长, 从而抑制菌丝体的正常生长发育。在稻瘟病病痕一出现, 立即将异稻瘟净乳油以  $400\sim 600\text{g}$  有效成分/ ( $1000\text{L}$  水,  $\text{hm}^2$ ) 施用, 在抽穗季节期间有必要喷施 1 至 2 次。

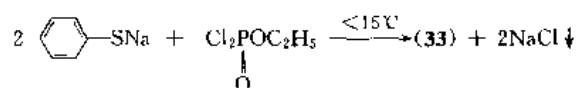
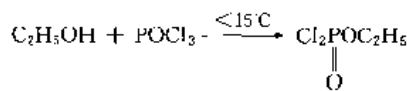
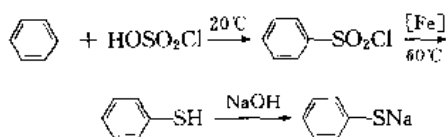
3.2.8.2. 克瘟散<sup>[66]</sup> 克瘟散(edifenphos) [17109-49-8] (33),  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PS}_2$ , 分子量 310.4。O-乙基-S,S-二苯基二硫代磷酸酯 (O-ethyl-S,S-diphenyl phosphorodithioate)。

该杀菌剂 1968 年由 Scheinpflug 等报道, 由拜耳公司开发。



黄色至浅棕色清澈液体, 有类似苯硫酚气味, 沸点  $154^\circ\text{C}/1.3\text{Pa}$  ( $0.01\text{mmHg}$ ), 密度 ( $20^\circ\text{C}$ ) 约  $1.23\text{g/cm}^3$ , 折射率  $n_D^{20}$  1.61。不溶于水, 溶于丙酮、二甲苯。在  $25^\circ\text{C}$  pH 7 及 pH 9 时 50% 分解分别需 19d 和 2d。

苯氯磺化生成苯磺酰氯, 以铁屑还原生成硫酚, 硫酚与氢氧化钠反应得其钠盐; 同时使三氯氧磷与乙醇反应制得二氯磷酸乙酯。硫酚钠与二氯磷酸乙酯在苯中于  $150^\circ\text{C}$  下反应 (干法) 或直接在水溶液中 (湿法) 反应即得克瘟散。反应如下:

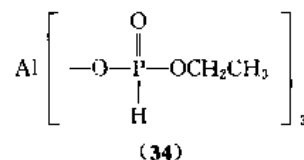


原药急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$ : 雄大白鼠  $340\text{mg/kg}$ , 雌大白鼠  $150\text{mg/kg}$ , 小白鼠  $218\text{mg/kg}$ , 豚鼠和兔  $350\sim 400\text{mg/kg}$ , 母鸡约  $750\text{mg/kg}$ 。大白鼠急性经皮毒性  $\text{LD}_{50}$  ( $4\text{h}$ )  $>1230\text{mg/kg}$ 。原药施于兔耳 24h 对兔耳没有损害。2 年饲喂试验的无作用剂量: 雄大鼠  $5\text{mg/kg}$  饲料, 雌大鼠  $15\text{mg/kg}$  饲料。鲤鱼毒性  $\text{LC}_{50}$ :  $1.3\text{mg}$  有效成分 ( $500\text{g}$  有效成分/L 乳油)/L 和  $0.9\text{mg}$  有效成分 ( $20\text{g}$  有效成分/kg 粉剂)/L。对人的 ADI 为  $0.003\text{mg/kg}$ 。对稻瘟病菌的几丁质合成和脂代谢有抑制作用, 从而影响病原菌的细胞壁形成, 破坏细胞结构。

对稻瘟病有特效的杀菌剂, 用  $30\sim 50\text{g}$  有效成分/L 水以  $800\sim 1200\text{L/hm}^2$  施用, 在水稻秧田使用 1~2 次, 在插秧后或者在直播稻田分蘖前使用 2~3 次。对佐佐木薄膜革菌和宫部旋孢腔菌 (水稻胡麻斑病的病原) 也有效。在杀菌剂量下对各种品系水稻无药害。在施用敌稗前后 10d 禁用。

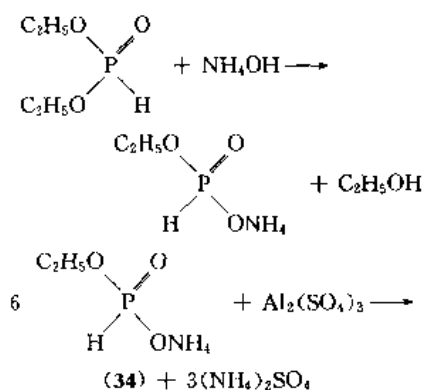
3.2.8.3. 乙磷铝<sup>[67]</sup> 乙磷铝 (fosetyl-aluminium) [39148-24-8] (34),  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{AlO}_5\text{P}_3$ , 分子量 354.1。三(乙基膦酸)铝 [aluminium tri(ethylphosphonate)]。

该杀菌剂由罗纳-普朗克公司开发。



无色粉末,  $200^\circ\text{C}$  以上分解, 室温下蒸气压极低。溶解度 (室温下):  $122\text{g/L}$  水, 不溶于大多数有机溶剂。在通常贮存条件下稳定, 但在酸性或碱性溶液中不稳定, 能被强氧化剂氧化。

中国一般以二乙基亚磷酸、氨水和硫酸铝为原料, 通过铵盐二步法合成乙磷铝。反应如下:



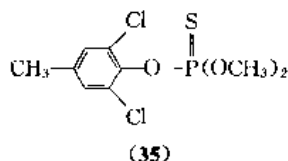
急性经口毒性  $\text{LD}_{50}$ : 大白鼠  $5800\text{mg/kg}$ , 小白鼠

3700mg/kg。大白鼠急性经皮毒性  $LD_{50} > 3200\text{mg/kg}$ 。对皮肤无刺激。90d 饲喂试验的无作用剂量：大白鼠 5000mg/kg 饲料，狗 50000mg/kg 饲料。虹鳟毒性  $LC_{50}$  (96h) 为 428mg/L。对鸟类和蜜蜂低毒。

具有内吸作用的杀菌剂，可以在植物体内向上或向下传导，主要用于防治由藻状菌纲病菌引起的病害。

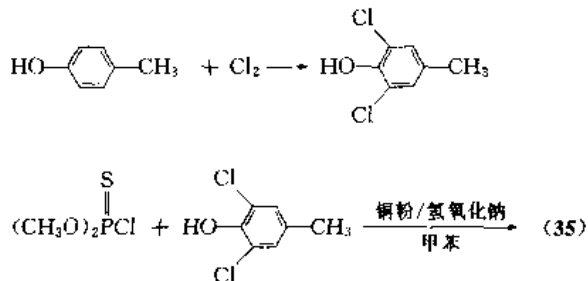
3.2.8.4. 甲基立枯磷 甲基立枯磷 (tolclofos-methyl) [57018-04-9] (35),  $C_9H_{11}Cl_2O_3PS$ , 分子量 301.1。O-2,6-二氯对甲苯基-O,O-二甲基硫代磷酸酯 (O-2,6-dichloro-*p*-tolyl-O,O-dimethyl phosphorothioate)。

该杀菌剂由日本住友化学工业公司开发。



原药为无色至浅棕色固体，熔点  $78 \sim 80^\circ\text{C}$ ，蒸气压 ( $20^\circ\text{C}$ )  $57\text{mPa}$ 。溶解度 ( $25^\circ\text{C}$ )：1kg/kg 丙酮，537g/kg 环己酮，537g/kg 二甲苯，0.3~0.4mg/L 水 ( $23^\circ\text{C}$ )。

以对甲酚为原料，用催化氯化法制得 2,6-二氯-4-甲基苯酚，继而与 O,O-二甲基硫代磷酸氯在甲苯中、在铜粉存在下，加入 20% 氢氧化钠水溶液，于  $50^\circ\text{C}$  进行缩合反应 30min，并保持 2h，制得 97% 的甲基立枯磷 (纯度 97%)。反应如下：



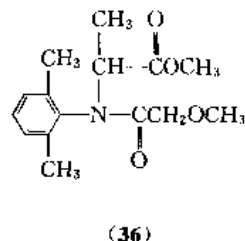
大白鼠急性经口毒性  $LD_{50}$  约 5000mg/kg，大白鼠急性经皮毒性  $LD_{50} > 5000\text{mg/kg}$ 。大白鼠 6 个月饲喂试验表明本品无诱变性、不致畸和致突变。鹌鹑和野鸭急性经口毒性  $LD_{50} > 5000\text{mg/kg}$ 。鲤鱼毒性  $LC_{50}$  (96h) 为 2.13mg/L。

对半知菌类、担子菌纲和子囊菌纲等各种病原菌均有很强的杀菌活性，如棉花、马铃薯、甜菜和观赏植物上的立枯丝核菌、齐整小核菌、伏革菌属和核瑚菌属。对菌立枯病菌、齿核病菌、雪腐病菌等有卓越的杀菌作用；对于对五氯硝基苯产生抗性的苗立枯病菌也有效。其吸附作用强，不易流失，在土壤中有一定持效期。施药方法有毒土、拌种、浸渍、土壤洒施。本品对马铃薯茎腐病和黑斑病有特效。通常施药量：拌土处理  $5 \sim 10\text{kg/hm}^2$ ；条施时， $50 \sim 200\text{g/100m}$  茎； $100 \sim 200\text{g/t}$  马铃薯种块； $200 \sim 300\text{g/100kg}$  棉花种子；茎叶喷雾  $0.5 \sim 1.0\text{kg/hm}^2$ 。

### 3.2.9. 苯丙氨酸类杀菌剂

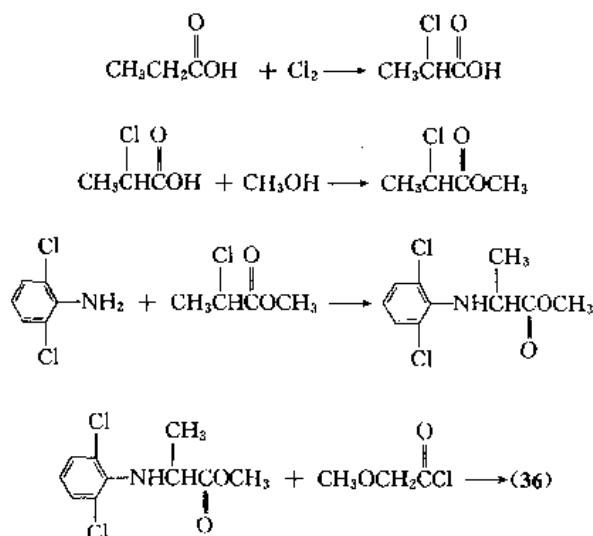
3.2.9.1. 甲霜灵<sup>[68,69]</sup> 甲霜灵 (metalaxyl) [57837-19-1] (36)，又名瑞毒霉， $C_{15}H_{21}NO_4$ ，分子量 279.3。N-(2-甲氧基乙酰基)-N-(2,6-二甲苯基)-DL-氨基丙酸甲酯 [methyl N-(2-methoxyacetyl)-N-(2,6-xylyl)-DL-alaninate]。

Schwinn, F. J. 等首先介绍其杀菌性能，同时 Urech, P. A. 也作了介绍，1977 年由瑞士汽巴-嘉基公司开发。



纯品为无色结晶体，熔点  $71.8 \sim 72.3^\circ\text{C}$ ，密度 ( $20^\circ\text{C}$ )  $1.21\text{g/cm}^3$ ，蒸气压 ( $20^\circ\text{C}$ )  $0.293\text{mPa}$ 。溶解度 ( $20^\circ\text{C}$ )：7.1g/L 水，550g/L 苯，750g/L 二氯甲烷，650g/L 甲醇，130g/L 正辛醇，270g/L 异丙醇。在中性、酸性介质中较稳定，在碱性介质中易分解。 $20^\circ\text{C}$  时水解半衰期 (计算)：pH 1 为 200d 以上，pH 9 为 115d，pH 10 为 12d。 $\leq 300^\circ\text{C}$  稳定。原粉 (含量 90%) 为黄色至褐色无味粉末，闪点约  $155^\circ\text{C}$  (闭皿式)，不易燃，不爆炸，无腐蚀性。

丙酸经氯化 (或溴化)、酯化、制得  $\alpha$ -氯代丙酸甲酯 (或  $\alpha$ -溴代丙酸甲酯)，然后在碳酸氢钠存在下，与 2,6-二甲基苯胺反应，制得 DL-N-(2,6-二甲基苯基)- $\alpha$ -氨基丙酸甲酯，最后用甲氧基乙酰基进行乙酰化反应，即得甲霜灵。通常加工成 35% 粉剂和 25% 可湿性粉剂。每 t 产品需 870kg 丙酸、840kg 2,6-二甲基苯胺。反应如下：



原药 黄色至棕色固体 (HG 2206-91)。

指标名称

指 标

优级品 一级品 合格品

有效成分含量, %  $\geq$  90.0 85.0 80.0酸度(以硫酸计), %  $\leq$  0.30 0.30 0.30丙酮不溶物  $\leq$  0.30 0.30 0.30

35%粉剂 浅灰黄色或玫瑰色疏松粉末(HG 2207-91)。

指标名称

指 标

有效成分含量, %  $\geq$  35.0  $+2.0$   
 $-1.0$ 水分含量, %  $\leq$  4.0

pH值 5~8

细度(通过43 $\mu$ m孔径筛), %  $\geq$  98

25%可湿性粉剂 浅黄色疏松粉末, 不得有团块(HG 2208-91)。

指标名称

指 标

有效成分含量, %  $\geq$  25.0  $+2.0$   
 $-1.0$ 悬浮率, %  $\geq$  90

润湿时间, min 1

pH值 5~8

细度(通过43 $\mu$ m孔径筛), %  $\geq$  98

大白鼠急性经口毒性LD<sub>50</sub>为669mg/kg, 小白鼠急性经口毒性LD<sub>50</sub>为788mg/kg, 大白鼠急性经皮毒性LD<sub>50</sub>>3100mg/kg, 对兔眼睛和皮肤稍有刺激。狗半年饲喂试验的无作用剂量为250mg/kg饲料[7.6mg/(kg·d)], 大白鼠90天饲喂试验的无作用剂量为250mg/kg饲料[17mg/(kg·d)]。虹鳟、鲤鱼、铜吻鲃、太阳鱼LC<sub>50</sub>(96h)>100mg/L。在实验室试验中, 对蜜蜂和鸟实际上无毒。对人的ADI为0.03mg/kg。

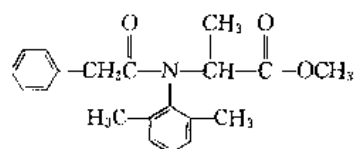
贮运时要严防潮湿和日晒, 保持通风良好, 不得与食品、饲料混放, 贮存温度不得超过35℃。本品无特效解毒剂, 只能对症治疗。

内吸杀菌剂, 可进行种子处理、喷雾和灌根, 主要用于防治黄瓜、葡萄、啤酒花、大白菜、洋葱、烟草等霜霉病, 马铃薯晚疫病, 番茄早疫病、晚疫病, 烟草黑胫病, 谷子白发病, 橡胶树割面条溃疡病, 胡椒疫病, 青椒疫病, 苗期猝倒、绵腐病等。25%可湿性粉剂, 用于预防时以700~1000倍稀释为宜, 用于治疗时以500~700倍稀释为宜, 前者间隔10~15d, 后者间隔7~10d, 共喷2~4次。35%粉剂主要用于谷子拌种, 药量为种子干重的0.3%。

3.2.9.2. 苯霜灵<sup>[70~73]</sup> 苯霜灵(benalaxyl)[71626-11-4](37), C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>, 分子量325.4。N-苯乙酰基-N-2,6-二甲苯基-DL-丙氨酸甲酯(methyl N-phenyl-lacetyl-N-2,6-xylyl-DL-alaninate)。

Garavaglia等首先报道其杀菌性能, 由意大利Far-

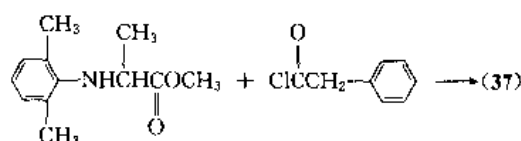
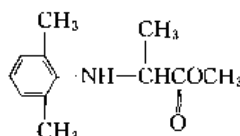
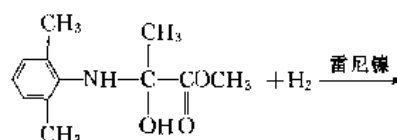
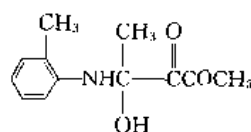
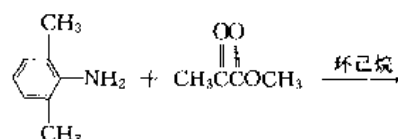
moplant S.p.A.(现为Agrimont S.p.A.)开发。



(37)

纯品为无色固体, 熔点78~80℃, 蒸气压(25℃)0.67mPa, 密度(25℃)1.27g/cm<sup>3</sup>。溶解度(25℃): 37mg/L水, >500g/kg丙酮、氯仿、二氯甲烷、二甲基甲酰胺, >400g/kg环己酮, <50g/kg己烷, >300g/kg二甲苯。稳定性: 250℃以下(氮气保护)稳定, 其水溶液对日光稳定; 在25℃、pH4~9缓冲溶液中稳定, 在浓碱介质中水解。K<sub>ow</sub>为2500。

2,6-二甲苯胺的环己烷溶液与乙酰甲酸甲酯在20℃下反应3.5h, 生成物在17.5~20MPa(175~200bar)下加氢还原, 用雷尼镍催化, 反应时间为3h, 得到94%的2,6-二甲苯氨基丙酸甲酯, 后者与苯乙酰氯反应, 即制得苯霜灵。反应如下:



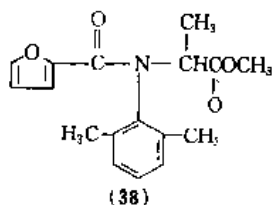
大白鼠急性经口毒性LD<sub>50</sub>为4200mg原药/kg, 小白鼠急性经口毒性LD<sub>50</sub>为680mg/kg, 北美鹌鹑急性经口毒性LD<sub>50</sub>>5000mg/kg, 大白鼠急性经皮毒性LD<sub>50</sub>>5000mg/kg, 对皮肤无刺激作用, 无过敏性。大白鼠急性吸入毒性LC<sub>50</sub>>10mg/L空气。饲喂试验的无作用剂量: 大白鼠(2a)100mg/kg饲料, 小白鼠(1.5a)500mg/kg饲料, 狗(1a)200mg/kg饲料。对人的ADI为0.05mg/kg。虹鳟LC<sub>50</sub>(96h)3.75mg/L。

防治卵菌纲病菌的内吸杀菌剂。用来防治葡萄上的

单轴霉菌(葡萄霜霉病菌),观赏植物、马铃薯、草莓和番茄上的疫霉菌,烟草、洋葱和大豆上的霜霉菌,黄瓜和观赏植物上的古巴假霜霉菌(瓜类霜霉病菌),莴苣上的莴苣盘梗霉,以及观赏植物上的丝囊霉菌和腐霉菌。如,防治葡萄霜霉病,以12~15g本品+100~130g代森锰锌/100L喷雾;防治马铃薯和番茄晚疫病,以20~25g本品+160~195g代森锰锌/100L喷雾。

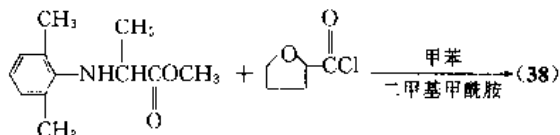
3.2.9.3. 咪霜灵<sup>[74]</sup> 咪霜灵(furalaxyl)[57646-307](38), $C_{17}H_{19}NO_4$ ,分子量301.3。*N*-(2-咪喃甲酰)-*N*-(2,6-二甲基苯基)-DL-丙氨酸甲酯[methyl-*N*-(2-furoyl)-*N*-(2,6-xylyl)-DL-alaninate]。

Schwinn, F. J. 等首先介绍其杀菌性能,由瑞士汽巴-嘉基公司开发。



纯品为无色晶体,熔点70℃和84℃(双晶的),蒸气压(20℃)0.07mPa,密度(20℃)1.223g/cm<sup>3</sup>。溶解度(20℃):230mg/L水,520g/kg丙酮,480g/kg苯,600g/kg二氯甲烷,4g/kg己烷,500g/kg甲醇。20℃水解半衰期(计算):>200d(pH1和pH9),22d(pH10)。300℃以上稳定。

*N*-(2,6-二甲基苯基)-DL-丙氨酸甲酯与2-咪喃甲酰氯在甲苯、二甲基甲酰胺中反应,即可制得咪霜灵。反应如下:



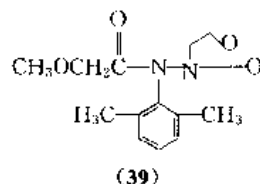
大白鼠急性经口毒性LD<sub>50</sub>为940mg/kg,大白鼠急性经皮毒性LD<sub>50</sub>>3100mg/kg,对兔皮肤和眼睛分别有中等和稍有刺激。90d饲喂试验的无作用剂量:大白鼠1250mg/kg饲料[85mg/(kg·d)],狗50mg/kg饲料[1.8mg/(kg·d)]。LC<sub>50</sub>(96h):虹鳟32.5mg/L,鲫鱼38.4mg/L。对鸟类无毒。

内吸杀菌剂,适用于空气和土壤传播的卵菌纲病菌引起的病害的预防和铲除。主要用于抗侵染观赏植物的腐霉和疫霉菌。采用土壤处理或茎叶喷雾均可。

3.2.9.4. 噁霜灵<sup>[75,76]</sup> 噁霜灵(oxadixyl)[77732-09-3](39), $C_{14}H_{15}N_2O_4$ ,分子量278.3。2-甲氧基-*N*-(2-氧代-1,3-噁唑烷-3-基)乙酰-2',6'-二甲基替苯胺[2-methoxy-*N*-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)acet-2',6'-xylylidine]。

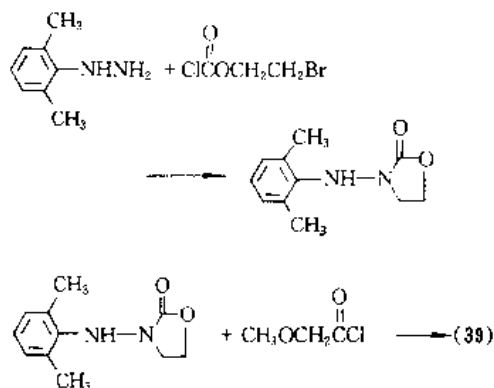
Gisi, U. 等首先报道其杀菌性能,由德国山道士公

司(Sandoz AG)开发。



无色晶体,熔点104~105℃,蒸气压(20℃)3.3mPa。溶解度(25℃):3.4g/kg水,344g/kg丙酮,390g/kg二甲亚砜,50g/kg乙醇,112g/kg甲醇。*K*<sub>ow</sub>4.5~6.3(22~24℃)。稳定性:52~56℃贮存,稳定28d;68~72℃,>15d;0.5g/L甲醇溶液对日光十分稳定;其水溶液在pH5~9、≤70℃情况下稳定。

2,6-二甲基苯肼与氯代甲酸溴乙酯在吡啶-苯溶剂中,进行环化缩合反应,得到3-(2,6-二甲基苯氨基)噁唑烷-2-酮,最后与2-甲氧基乙酰氯反应,即得噁霜灵。反应如下:



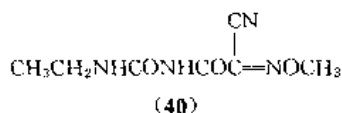
2,6-二甲基苯肼则由2,6-二甲基苯胺经重氮化、还原反应制得。

大白鼠急性经口毒性LD<sub>50</sub>为3380mg/kg(雄)、1860mg/kg(雌),小白鼠急性经口毒性LD<sub>50</sub>为1860mg/kg(雄)、2150mg/kg(雌),雌大白鼠急性经皮LD<sub>50</sub>>2000mg/kg,大白鼠急性吸入毒性LC<sub>50</sub>(6h)>6mg/L空气。对兔皮肤和眼睛无刺激作用,对豚鼠皮肤无过敏性。

本品对霜霉目病原菌具有很高防效,有保护和治疗作用,持效期长。田间试验表明,以250mg/L使用,持效期9~10d,对病害的治疗作用达3d以上;以500mg/L防治葡萄霜霉病,持效期16d以上,8mg/L为2d,30~120mg/L为7~11d。与代森锰锌混用的效果比与灭菌丹、铜制剂混用效果好。

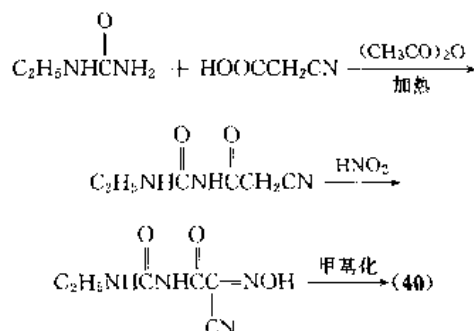
3.2.9.5. 霜脲氰<sup>[77]</sup> 霜脲氰(cymoxanil)[57966-95-7](40), $C_7H_{10}N_4O_3$ ,分子量198.2。1-(2-氰基-2-甲氧基亚氨基乙酰)-3-乙基脲[1-(2-cyano-2-methoxyiminoacetyl)-3-ethylurea]。

Serres, J. M. 和 Carraro, G. A. 首先报道其杀菌活性,由杜邦公司开发。



无色结晶固体,熔点 160~161℃,密度 (25℃) 1.31g/cm<sup>3</sup>,蒸气压 (25℃) 0.080mPa (外推法)。溶解度 (25℃) 1g/kg 水,185g/kg 二甲基甲酰胺,105g/kg 丙酮,103g/kg 氯仿,41g/kg 甲醇,2g/kg 苯,<1g/kg 己烷。在一般贮存条件下和在中性介质或弱酸性介质中稳定。

乙基脲与氰基乙酸在醋酐的存在下加热,得到的产物用亚硝酸处理,所得产物经甲基化反应得到霜脲氰。反应如下:



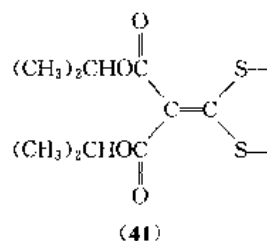
大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub>: 雄 1196mg 原药/kg,雌 1390mg/kg; 豚鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 1096mg/kg。兔急性经皮毒性 LD<sub>50</sub>>3000mg/kg。对眼睛有轻度刺激性,不刺激皮肤。大白鼠两年饲喂无作用剂量为 100mg/kg 饲料,在最大试验剂量 (2500mg/kg 饲料) 下,对大白鼠体重有影响。鹌鹑的毒性 LC<sub>50</sub> (8d) 为 2847mg/kg 饲料,野鸭>10000mg/kg 饲料。鱼毒性: LC<sub>50</sub> (96h): 虹鳟为 18.7mg/L,太阳鱼为 13.5mg/L。

具有局部内吸作用的杀菌剂,主要对霜霉目真菌,如疫霉属、霜霉属、单轴霉属有效。与保护性杀菌剂混用可提高持效性。防治葡萄霜霉病和马铃薯晚疫病所用混剂的推荐剂量为 100~120g 有效成分/hm<sup>2</sup>。葡萄霜霉病在感染后 3~6d 处理,马铃薯晚疫病在接种后 1~3d 处理可有效地防治。霜脲氰在作物体内迅速分解。例如,在葡萄上,以 15g/100L 浓度连续施用 8 次,最后一次施药后 7d 测得残留量为 0.1ppm。霜脲氰在土壤中的半衰期 DT<sub>50</sub> 不到 2 周。

### 3.2.10. 其他内吸杀菌剂

3.2.10.1. 稻瘟灵<sup>[73]</sup> 稻瘟灵 (isoprothiolane) [50512-35-1](41), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, 分子量 290.4。1,3-二硫环戊烷-2-亚基丙二酸二异丙酯 (di-isopropyl-1,3-dithiolan-2-ylidene malonate)。

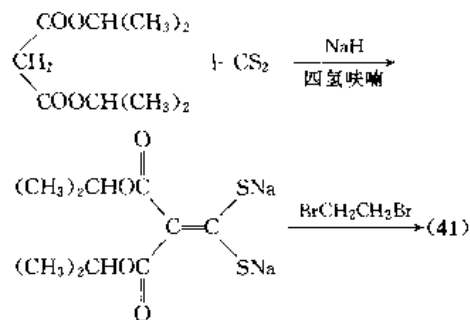
1975 年 Araki, F. 等描述了该杀菌剂的性质,由日本农药公司开发。



(41)

纯品为无色晶体,熔点 50~54.5℃,沸点 167~169℃/66.7Pa (0.5mmHg)。20℃水中溶解度 48mg/L。

丙二酸二异丙酯在含氢化钠的四氢呋喃中与二硫化碳反应,生成黄色胶体,再与二溴乙烷在室温下反应 2h,然后回流 2h,即制得稻瘟灵。反应如下:



雄大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 1190mg/kg,雄小白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 1340mg/kg。鲤鱼毒性 LC<sub>50</sub> (48h) 为 6.7mg/L。

内吸性杀菌剂,以 3.2~4.8kg/hm<sup>2</sup> 可有效防治稻瘟病。

## 4. 杀线虫剂<sup>[79]</sup>

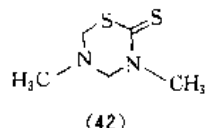
杀线虫剂是用于毒杀线虫的农药。自从 19 世纪末用二硫化碳处理土壤防治甜菜线虫以来,杀线虫剂的开发取得了很大进展,现已开发出卤代烃类、异硫氰酸甲酯类、有机磷类和氨基甲酸酯等 4 类杀线虫剂。卤代烃类杀线虫剂包括滴滴混剂、溴甲烷、二溴乙烷、二溴丙烷、氯化苦等,这类杀线虫剂蒸气压较高,对动物和植物的毒性较大,主要用作土壤熏蒸剂。异硫氰酸甲酯类杀线虫剂包括棉隆、威百亩等,这类杀线虫剂在土壤中分解产生对线虫有杀灭作用的异硫氰酸甲酯,植物毒性较大,一般用作土壤熏蒸剂使用,棉隆也可用作颗粒剂。有机磷类杀线虫剂包括灭线磷、苯胺磷、丰索磷、乙拌磷等,这类品种对植物低毒,大多数品种在土壤中快速降解,低残留,有的品种如苯胺磷有内吸活性。氨基甲酸酯类杀线虫剂包括呋喃丹、涕灭威、杀线威等,这类品种一般有内吸活性,高毒,低残留,一般制成颗粒剂使用。有机磷类和氨基甲酸酯类杀线虫剂蒸气压低并且低残留,在目前应用较广,也是将来的发展方向。

### 4.1. 棉隆

棉隆 (dazomet) [533-74-4](42), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 分子量

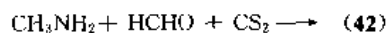
162.3。3,5-二甲基-1,3,5-硫二噻烷-2-硫酮(3,5-dimethyl-1,3,5-thiadiazine 2-thione),四氢-3,5-二甲基-1,3,5-硫二噻烷-2-硫酮(tetrahydro-3,5-dimethyl-1,3,5-thiadiazine-2-thione)。

1897年报道了该化合物的合成,后来作为土壤熏蒸剂开发。



无色晶体,原药熔点 104~105℃(分解),蒸汽压(20℃) 0.40mPa,原药密度 1.37g/cm<sup>3</sup>,溶解度(20℃): 3g/kg 水,173g/kg 丙酮,51g/kg 苯,391g/kg 氯仿,15g/kg 乙醇,6g/kg 二乙醚。*K*<sub>ow</sub> 1.4 (pH 7)。原药(纯度 ≥98%)熔点 103~105℃。在 50℃以上对温度敏感,对湿度敏感。

甲胺与二硫化碳、甲醛反应即制得棉隆。反应如下:



大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 520mg/kg。粉剂对兔皮肤和眼睛有刺激作用。

用作土壤熏蒸剂,以 400~600kg/hm<sup>2</sup> 施于温室土壤可有效防治线虫、杂草和土壤真菌(如镰孢属、腐霉属、丝核菌属、轮枝孢属和墨色刺盘孢),在此剂量也可防治千足虫和土壤害虫。由于棉隆有较强的植物毒性,因此通常于处理后 8~24d 后待其分解并在土壤中完全消失后才能种植作物。棉隆也可制成颗粒剂室外施用,由土壤类型和靶标其用量为 200~400kg/hm<sup>2</sup>,在土壤下 15cm 的温度应高于 7℃,均匀施于土壤下 20~22cm,土壤表面用聚乙烯密封,或漫灌,或用碾子将土壤表面压实。

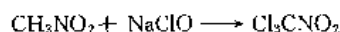
#### 4.2. 氯化苦

氯化苦(chloropicrin) [76-06-2], CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, 分子量 164.4。三氯硝基甲烷(trichloronitromethane),

本品 1908 年起用作杀虫剂。

无色液体,熔点 -64℃,沸点 112.4℃,蒸汽压(25℃) 3.2kPa,折射率 *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.595,密度(20℃) 1.656g/cm<sup>3</sup>,溶解度(0℃): 2.27g/L 水,可与丙酮、苯、四氯化碳、二乙醚、甲醇互溶。化学性质稳定,不可燃。与铁、锌和其他轻金属反应生成保护膜,因而可贮存于铁或镀锌容器中。

将稍过量的硝基甲烷在搅拌下加至次氯酸钠水溶液中,制得收率为 94.5% 的氯化苦。反应如下:



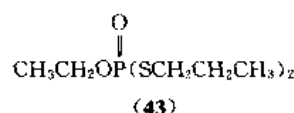
催泪、高毒,强烈刺激粘膜。猫、豚鼠和兔于 0.8mg/L 空气中 20min 内死亡。

用于防治线虫、其他土壤害虫和土壤真菌,也用作谷物贮藏的熏蒸杀虫剂。氯化苦有较高的植物毒性。

#### 4.3. 灭线磷

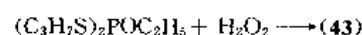
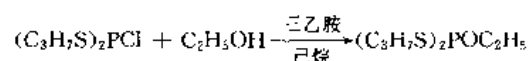
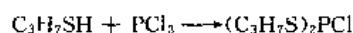
灭线磷(ethoprophos) [13194-48-4] (43),又名内线磷, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>, 分子量 242.3。O-乙基-S,S'-二丙基二硫代磷酸酯(O-ethyl-S,S'-dipropylphosphorodithioate)。

Locascio, S. J. 报道了该化合物的杀线虫性质,由美国莫比尔化学公司(Mobil Chemical Co.)首先开发(现在已不生产和销售),后来由法国罗纳-普朗克公司经营。



浅黄色透明液体,沸点 86~91℃/26.7Pa (0.2mmHg),蒸汽压(26℃) 46.5mPa,密度(20℃) 1.094g/cm<sup>3</sup>,溶解度: 750mg/L 水, >300g/kg 丙酮、环己烷、1,2-二氯乙烷、二乙醚、乙醇、乙酸乙酯、石油溶剂油、二甲苯。在水中 pH 7 时直至 100℃ 稳定,在 25℃ 及 pH 9 时迅速水解。

丙硫醇与三氯化磷反应,产物分馏分离,将得到的 S,S'-二丙基氯代二硫代亚磷酸酯与乙醇、三乙胺在己烷中反应,蒸馏得到 S,S'-二丙基-O-乙基二硫代亚磷酸酯,再与过氧化氢反应,制得灭线磷。反应如下:



大白鼠急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 62mg/kg,兔急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 55mg/kg,野鸭急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 61mg/kg,母鸡急性经口毒性 LD<sub>50</sub> 为 5.6mg/kg。大白鼠急性经皮毒性 LD<sub>50</sub> 为 26mg/kg。颗粒剂的毒性低许多。在 90d 饲喂试验中,大白鼠和狗接受 100mg/kg 饲料仅观察到胆碱酯酶下降,没有其他病理学或组织学上的影响。鱼毒 LC<sub>50</sub> (96h): 金鱼 13.6mg/L,蓝鳃 2.07mg/L,虹鳟 13.8mg/L。

非内吸性、非熏蒸性的杀线虫剂和土壤杀虫剂,用量为 1.6~6.6kg/hm<sup>2</sup>。

#### 5. 农用抗生素<sup>[80]</sup>

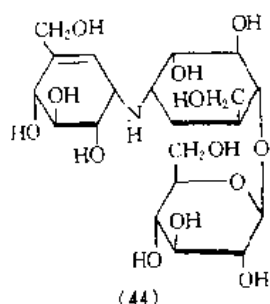
农用抗生素是指农业上用于防治植物病、虫害的抗生素。1946 年美国厄普约翰(Upjohn)公司发现抗生素放线酮(环己酰亚胺)对植物真菌有较高活性之后,国外,特别是日本在农用抗生素的开发中取得显著成就,相继开发出 10 余种农用抗生素。中国继日本之后,陆续分离

与开发了灭瘟素、春雷霉素、多抗霉素和井冈霉素等防治植物病害的农用抗生素,其中井冈霉素年产量达原粉800~1000t(5%制剂200kt左右)。1981年上海农药研究所从湖南浏阳河地区分离到一株能产生杀螨作用的抗生素浏阳霉素(liuyangmycin)的菌株,并投入生产。农用抗生素容易被土壤微生物分解,对环境没有污染,多数农用抗生素对人畜毒性低,对植物无药害,单位面积用药量少,在工业化生产过程中,可在同一装置中生产多种抗生物质。

### 5.1 井冈霉素

井冈霉素(jinggangmycin)[37248-47-8], $C_{25}H_{35}NO_{13}$ ,分子量497.5。1L-(1,3,4/2,6)-2,3-二羟基-6-羟甲基-4-[(1S,4R,5S,6S)-4,5,6-三羟基-3-羟甲基环己-2-烯基氨基]环己基- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷[1L-(1,3,4/2,6)-2,3-dihydroxy-6-hydroxymethyl-4-[(1S,4R,5S,6S)-4,5,6-trihydroxy-3-hydroxymethylcyclohex-2-enylamino]cyclohexyl- $\beta$ -D-glucopyranoside]。

1973年由上海农药研究所开发,共有6种组分,其中活性最高的组分A(44)与1972年日本武田药业公司研制的validamycin相同,但各组分的比例不同。井冈霉素是由吸水链霉菌井冈变种(*Streptomyces hygroscopicus* var. *limoneus jinggangensis* Shen)所产生的水溶性抗生素。



纯品为白色粉末,无一定熔点,95~100℃软化,130~135℃分解。易溶于水,可溶于甲醇、二氧六环、二甲基甲酰胺,难溶于丙酮、乙醇,不溶于乙醚、苯、氯仿、四氯化碳、乙酸乙酯、石油醚等有机溶剂。在中性和碱性溶液中稳定。

由从江西井冈山地区土壤中分离得到的吸水链霉菌井冈变种发酵制备。其生产工艺流程如下:

菌种培养→种子罐→发酵罐→板框压滤→浓缩→调制包装→成品入库。

(1) 菌种 将沙土管接斜面(无菌操作),28℃下恒温培养7~8d,待孢子长成熟(一般孢子颜色为灰绿或浅紫红色,有吸水斑),将斜面孢子再接斜面(无菌操作),37℃恒温培养3~4d即为生产用斜面。

(2) 发酵 井冈霉素产生菌具有生产快、周期短的特点,所以一般二级发酵。

a. 种子罐 将斜面用无菌水洗呈孢子液(无菌操作),并在火焰圈中接入种子罐,在温度40℃,罐压49kPa(0.5kgf/cm<sup>2</sup>),通气量1:1条件下培养24h,在菌丝旺盛时移进发酵罐进行发酵。

b. 发酵罐 发酵条件为40℃,罐压49kPa(0.5kgf/cm<sup>2</sup>),通气量1:0.8。

(3) 后处理 将发酵液用盐酸调整pH4~5,进行板框压滤,使液与渣(包括菌丝体)分开,取基滤液测效价,根据效价进行薄膜浓缩(温度60~80℃,真空度90kPa即680mmHg),最后调制包装。

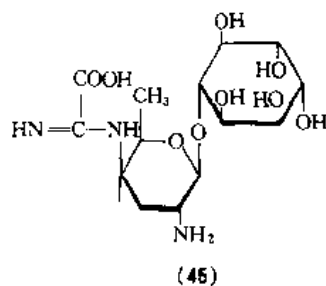
大白鼠和小白鼠急性经口毒性LD<sub>50</sub>>20000mg/kg;50%溶液对兔皮肤没有刺激性。大白鼠以1000mg/(kg·d),对小白鼠以2000mg/(kg·d),饲养90d均没产生影响。鲤鱼在40ppm下存活48h。对蜜蜂和其他益虫无毒。

杀真菌剂。用药量45~90g有效成分/hm<sup>2</sup>可防治稻纹枯病,也可防治由丝核菌引起的蔬菜苗期立枯病,对大多数试验作物没有药害。

### 5.2 春雷霉素

春雷霉素(kasugamycin)[6980-18-3](45), $C_{14}H_{25}N_3O_9$ ,分子量379.4;春雷霉素单盐酸盐[19408-46-9]。1L-1,3,4/2,5,6-1-脱氧-2,3,4,5,6-五羟基环己基-2-氨基-2,3,4,6-四脱氧-4-( $\alpha$ -亚氨基甘氨酸基)- $\alpha$ -D-阿拉伯糖己吡喃糖苷[1L-1,3,4/2,5,6-1-deoxy-2,3,4,5,6-pentahydroxycyclohexyl-2-amino-2,3,4,6-tetra-deoxy-4-( $\alpha$ -iminoglycino)- $\alpha$ -D-arabino-hexopyranoside], [5-氨基-2-甲基-6-(2,3,4,5,6-五羟基环己基氧)四氢吡喃-3-基]氨基- $\alpha$ -亚氨基酸[[5-amino-2-methyl-6-(2,3,4,5,6-pentahydroxycyclohexyloxy) tetrahydropyran-3-yl]amino- $\alpha$ -iminoacetic acid]。

春雷霉素由日本北兴化学工业公司首先开发成功。中国1964年从江西泰和县土壤中分离出的小金色放线菌(*Streptomyces kasugaensis*)代谢物中制得。



春雷霉素盐酸盐为无色结晶,熔点236~239℃。溶解度(25℃):125g/L水;<1mg/kg丙酮,二甲苯;2.76g/kg甲醇。在pH5时,50℃下47d分解50%。

春雷霉素最初是从放线菌(*Streptomyces kasugaensis*)的培养基中作为盐酸盐分离出来。也可经链

霉菌发酵,然后用强酸性离子交换树脂从培养介质中萃取得到。

大白鼠急性经口毒性  $LD_{50}$  为 22000mg/kg,小白鼠急性经口毒性  $LD_{50}$  为 21000mg/kg,大白鼠急性经皮毒性  $LD_{50}$  > 4000mg/kg,小白鼠急性经皮毒性  $LD_{50}$  > 10000mg/kg。无刺激性以 100mg/(kg·d) 的剂量喂养大白鼠 3 个月没有引起异常。对大白鼠无致畸致癌作用,不影响繁殖。将虹鳉或金鱼置于 10000ppm 浓度的溶液中 10d 后未出现不良影响。雄鹌鹑急性经口毒性  $LD_{50}$  > 4000mg/kg。作用机制为干扰酯酸系统,影响氨基酸代谢,从而影响蛋白质合成,同时对菌丝体发育有抑制作用。

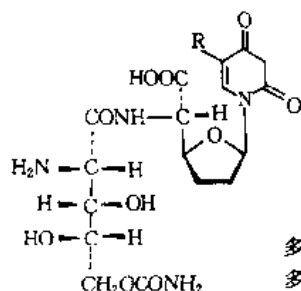
以 20g 有效成分/hm<sup>2</sup> 的剂量对水稻稻瘟病有优异防效;还可用于防治甜菜上的甜菜生尾孢,马铃薯上的胡萝卜软欧文氏菌,菜豆上的栖菜豆假单孢菌,黄瓜上的流泪假单孢菌,与氧化氯化铜(王铜)混用可防治柠檬上的柑桔黄单孢菌。

### 5.3. 多氧霉素

多氧霉素(polyoxins)。多氧霉素 B (polyoxin B) [19395-06-6] (46),  $C_{17}H_{25}N_5O_{13}$ , 分子量 507.4, 5-(2-氨基-5-O-氨基甲酰基-2-脱氧-L-木质酰胺基)-1,5-二脱氧-1-(1,2,3,4-四氢-5-羟基甲基-2,4-二氧代嘧啶-1-基)-β-D-别呋喃糖醛酸[5-(2-amino-5-O-carbamoyl-2-deoxy-L-xylonamido)-1,5-dideoxy-1-(1,2,3,4-tetrahydro-5-hydroxymethyl-2,4-dioxypyrimidin-1-yl)-β-D-allofuranuronic acid]。

多氧霉素 D (polyoxin D) [22976-86-9] (47),  $C_{17}H_{23}N_5O_{14}$ , 分子量 521.4, 5-(2-氨基-5-O-氨基甲酰基-2-脱氧-L-木质酰胺基)-1-(5-羧基-1,2,3,4-四氢-2,4-二氧代嘧啶-1-基)-β-D-别呋喃糖醛酸[5-(2-amino-5-O-carbamoyl-2-deoxy-L-xylonamido)-1-(5-carboxy-1,2,3,4-tetrahydro-2,4-dioxypyrimidin-1-yl)-1,5-dideoxy-β-D-allofuranuronic acid]。

1965 年 Isono, K. 等首先分离了多氧霉素 B 并测定了其结构,1965 年 Suzuki, S. 等分离出多氧霉素 D,并由 Isono, K. 等测定其结构。稍后报道了它们的抗真菌活性。由日本农药公司、日本组合化学工业公司等开发。



多氧霉素 B, R=CH<sub>2</sub>OH (46)

多氧霉素 D, R=COOH (47)

多氧霉素 B 为无定形粉末,熔点>160℃(分解)。溶解度(20℃): 1kg/L 水; <100mg/L 丙酮、甲醇和一般有机溶剂。在 pH 1~pH 8 下稳定。

多氧霉素 D 为无色结晶,熔点>190℃(分解)。溶解度(20℃): <200mg 锌盐/L 水、丙酮、甲醇。

多氧霉素由可可链霉菌阿苏变种 (*Streptomyces cacaoi* var. *asoensis*) 发酵制备。

大白鼠急性经口毒性  $LD_{50}$  为: 21000mg 多氧霉素 B/kg; >9600mg 多氧霉素 D/kg。大白鼠急性经皮毒性  $LD_{50}$  > 20000mg 多氧霉素 B/kg; 大白鼠粘膜及皮肤无刺激性。大白鼠两年饲喂试验无作用剂量>48000mg 多氧霉素 B/kg 饲料; >50000mg 多氧霉素 D/kg 饲料。

多氧霉素主要干扰腺苷二磷酸-N-酰氨基葡萄糖与细胞壁的几丁质相结合,对多种植物病害有活性。多氧霉素 B 对梨黑斑病、黄瓜白粉病和番茄花腐病有良好防效,而多氧霉素 D 对立枯丝核菌的所有生物型均有保护性杀菌作用,对水稻纹枯病有高效。

### 参考文献

- [1] Martin, Hubert, Tomlin, C., "The Pesticide Manual", 10th ed., pp. 231~232, British Crop Protection Council and Royal Society of chemistry, London, 1994.
- [2] 同 [1], pp. 934~935.
- [3] Heuberger, J. M., Manns, T. F., *Phytopathology*, **33**, 113 (1943).
- [4] 同 [1], pp. 635~636.
- [5] US 3379610 (1961), (Rohm & Haas Co.).
- [6] US 2974156 (1961), (Rohm & Haas Co.).
- [7] GB 996264 (1961), (Rohm & Haas Co.).
- [8] Tisciale, W. H., Flenner, A. L., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 501 (1942).
- [9] US 1972961 (1942), (Du Pont Co.).
- [10] US 2423310 (1947), (Du Pont Co.).
- [11] DE 642532 (1942), (I. G. Farbenindustrie).
- [12] 化学工业部农药信息站等编,《农用化学品》, 271~273 页, 化学工业出版社, 北京, 1995 年。
- [13] Turner, N. J. et al., *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, **22**, 303 (1964).
- [14] US 3290353 (1964), (Diamond Alkali Co., now ISK Biosciences Corp.).
- [15] US 3331735 (1965), (Diamond Alkali Co., now ISK Biosciences Corp.).
- [16] 化学工业部科技局、中国科学技术情报研究所,《农药研究报告选集(1949~1979)》, 269~271 页, 科学技术文献出版社, 北京, 1983 年。
- [17] Hisada, Y. et al., *J. Pestic. Sci.*, **1**, 145 (1976).
- [18] US 3903090 (1976), (Sumitomo Chemical Co.).
- [19] GB 1298261 (1976), (Sumitomo Chemical Co.); Lacroix, L. et al., *Phytopath. Phytopharm.*, **23**, 165 (1974).



- [20] GB 1312536 (1974), (Rhône-Poulenc Agrochimie).
- [21] US 3755350 (1974), (Rhône-Poulenc Agrochimie).
- [22] FR 2120222 (1974), (Rhône-Poulenc Agrochimie).
- [23] EP 78663 (1982), (Sumitomo Chemical Co. Ltd.).
- [24] Catling, W. S. et al., *Congr. Plant Pathol.*, **1**(Abstr.), 27 (1968); *Jpn. Pestic. Inf.*, **49**, 7 (1986).
- [25] 同 [16], 320~330 页。
- [26] Hampel, H., Löcher, F., *Proc. Br. Insectic. Fungic. Conf.*, **1**, 127, 301 (1973).
- [27] US 3657443 (1974), (Du Pont).
- [28] GB 1190614 (1974), (Du Pont).
- [29] Chiba, M., Cherniak, E. A., *J. Agric. Food Chem.*, **26**, 573 (1978).
- [30] Singh, R. P., Chiba, M., *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 63 (1985).
- [31] Calmon, J. P., Sayag, D. R., *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 314, 317 (1976).
- [32] Delp, C. J., Klopping, H. L., *Plant Dis. Rep.*, **52**, 95 (1968).
- [33] US 3631176 (1968), (E. I. Du Pont de Nemours and Co.).
- [34] Robinson, H. J. et al., *J. Invest. Dermatol.*, **42**, 479 (1964).
- [35] Staron, T., Allard, C., *Phytriater. Phytopharm.*, **13**, 163 (1964).
- [36] Erwin, D. C. et al., *Phytopathology*, **58**, 860 (1968).
- [37] US 3017415 (1961), (Merck & Co.).
- [38] Ishii, K., *Int. Congr. Plant Prot.*, 7th (Abstr.), Paris, 200 (1970).
- [39] 沙家骏等编,《国外新农药品种手册》, 220~270 页, 化学工业出版社, 北京, 1993 年。
- [40] Frohberger, P. E., *Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem*, **151**, 61 (1973).
- [41] Grewe, F., Büchel, K. H., *Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem*, **151**, 208 (1973).
- [42] US 3912753 (1972), (Bayer AG).
- [43] BE 793867 (1972), (Bayer AG).
- [44] Frohberger, P. E., *Pflanzenschutz-Nachr. (Engl. ed.)*, **31**, 11 (1978).
- [45] DE 2324010 (1978), (Bayer AG).
- [46] Urech, P. A. et al., *Proc. Br. Crop Prot. Conf.*, **2**, 508 (1979).
- [47] GB 1522657 (1979), (Ciba Geigy AG).
- [48] BE 835579 (1979), (Janssen Pharmaceutica).
- [49] Skidmore, M. W. et al., *Br. Crop Prot. Conf. -Pests Dis.*, **3**, 1035~1040 (1990).
- [50] Orpin, C. et al., *Proc. Br. Crop Prot. Conf. -Pests Dis.*, **1**, 55 (1986).
- [51] Takano, H. et al., *Nyaku Kagaku*, **8**, 575 (1983).
- [52] Froyd, J. D. et al., *Phytopathology*, **66**, 1135 (1976).
- [53] GB 1419121 (1976), (Eli Lilly & Co., now Dow Elanco).
- [54] Von Schmeling, B., Kulka, M., *Science*, **152**, 659 (1966).
- [55] Araki, F., Yabutani, K., *Proc. Br. Crop Prot. Conf. -Pests Dis.*, **1**, 3 (1981).
- [56] 沙家骏等编,《国外新农药品种手册》, 203~204 页, 化学工业出版社, 北京, 1993 年。
- [57] GB 1218623 (1980), (Eli Lilly & Co., now Dow Elanco).
- [58] Kradel, J. et al., *Proc. Br. Insectic. Fungic. Conf.*, **5th**, **1**, 16 (1969).
- [59] Pommer, E. H. et al., 同 [58], **2**, 347 (1969).
- [60] Bohnen, K., Pfiffner, A., *Meded. Fac. Landbouwwet. Rijksuniv. Gent*, **44**, 487 (1979).
- [61] Pommer, E. H., Himmele, W., 同 [60], **44**, 499 (1979).
- [62] Albert, G. et al., *Proc. Br. Crop Prot. Conf. -Pests Dis.*, **1**, 17 (1988).
- [63] EP 120321 (1993), (Shell Co., now American Cyanamid Co.).
- [64] Birchmore, R. J. et al., *Proc. Br. Crop Prot. Conf. -Pests Dis.*, **2**, 593 (1977).
- [65] Vesugi, Y., *Jpn. Pestic. Inf.*, **2**, 11 (1970).
- [66] Scheinpflug, H., Jung, H. F., *Pflanzenschutz-Nachr. (Engl. ed.)*, **21**, 79 (1968).
- [67] Horrière, D. et al., *Phytriater. Phytopharm.*, **26**, 3 (1977).
- [68] Schwinn, F. J. et al., *Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem*, **178**, 145 (1977).
- [69] Urech, P. A., *Proc. Br. Crop Prot. Conf. -Pests Dis.*, **2**, 623 (1977).
- [70] Garavaglia et al., "Atti Simp. Chim. Antiparassitari", 3rd, Piacenza, 1981.
- [71] BE 873908 (1979), (Farmoplant S. p. A., now Isagro Srl).
- [72] DE 2903612 (1980), (Farmoplant S. p. A., now Isagro Srl).
- [73] IT 19896 (1978), (Farmoplant S. p. A., now Isagro Srl).
- [74] Schwinn, F. J. et al., *Meded. Fac. Landbouwwet. Rijksuniv. Gent*, **42**, 1181 (1977).
- [75] Gisi, U. et al., *Meded. Fac. Landbouwwet. Rijksuniv. Gent*, **48**, 541 (1983).
- [76] GB 2058059 (1981), (Sandoz AG).
- [77] Serres, J. M., Carraro, G. A., *Meded. Fac. Landbouwwet. Rijksuniv. Gent*, **41**, 645 (1976).
- [78] Araki, F. et al., *Proc. Insectic. Fungic. Conf.*, **8th**, **2**, 715 (1975).

[79] 中国农业百科全书编辑部,《中国农业百科全书·农药卷》,350~351页,农业出版社,北京,1993年。

[80] 同[79],287~288页。

### 基本参考文献

1. Charles R. Worthing, "The Pesticide Manual", 9th ed., The British Crop Protection Council, London, 1991.
2. Marshall Sittig, "Pesticide Manufacturing and Toxic Materials Control Encyclopedia", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1980.
3. 《农药研究报告选集(1949~1979)》,科学技术文献出版社,北京,1981年。
4. 沙家骏等,《国外新农药品种手册》,化学工业出版社,北京,1993年。
5. 山本出,深見順一,“農薬——デザインと開発指針”,第1版,ソフトサイエンス社,東京,1979.
6. 富沢長次郎,上路雅子,腰岡政二,“最新農薬データブック”,第2版,ソフトサイエンス社,東京,1989.
7. “农药の手引”,1991年版,化学工業日報社,東京,1991,3,15;1992年版,1992.3.11;1993年版,1993.3.17;1994年版,1994.3.23;1995年版,1995.3.22.
8. "Farm Chemicals Handbook '94", 80th ed., Meister Publishing Company, Willoughby, Ohio, 1994.
9. 檜垣寅雄,“農薬原体製造マニュアル”,特別調査レポート[限定版],シーエムシー株式会社,東京,1981.5.19.
10. Hamish Kidd, B. Sc. et al., "The Agrochemicals Handbook", 3rd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, 1991.
11. 马什(Marsh, R. W.)主编,郑冲等译,《内吸性杀菌剂》,化学工业出版社,北京,1983年。
12. 岳斌编,《农药新品种及使用》,化学工业出版社,北京,1985年。
13. 农业部农药检定所主编,《新编农药手册》,农业出版社,北京,1989年。
14. 浙江农业大学、浙江省农业生产资料公司编著,《农药商品学》,上海科学技术出版社,上海,1991年。
15. Martin, Hubert & Tomlin, C., "The Pesticide Manual", 10th ed., British Crop Protection Council and Royal Society of chemistry, London, 1994.

shamingsong

杀螟松 Fenitrothion 见杀虫剂。



shashuji

## 杀鼠剂 Rodenticides

贾汉生 辽宁省化工研究院

|           |               |     |          |               |     |
|-----------|---------------|-----|----------|---------------|-----|
| 1.        | 概述            | 935 | 2.2.3.   | 氟鼠酮           | 944 |
| 1.1.      | 鼠害的严重性        | 935 | 2.2.4.   | 杀鼠灵           | 945 |
| 1.2.      | 鼠害的防治方法       | 936 | 2.2.5.   | 杀鼠迷           | 945 |
| 2.        | 灭鼠药物          | 936 | 2.2.6.   | 鼠得克及大隆        | 945 |
| 2.1.      | 经口急性药物        | 936 | 2.2.6.1. | 鼠得克           | 945 |
| 2.1.1.    | 磷化锌           | 936 | 2.2.6.2. | 大隆            | 946 |
| 2.1.2.    | 氟乙酸钠及氟乙酰胺     | 937 | 2.2.7.   | 溴敌隆           | 946 |
| 2.1.3.    | 甘氟            | 937 | 2.2.8.   | 杀它仗           | 946 |
| 2.1.4.    | 鼠立死           | 938 | 2.2.9.   | 其他抗凝血药物       | 947 |
| 2.1.5.    | 硫脲类药物         | 938 | 2.2.9.1. | 硫大隆           | 947 |
| 2.1.5.1.  | 安妥            | 938 | 3.       | 熏蒸剂           | 947 |
| 2.1.5.2.  | 捕灭鼠           | 939 | 3.1.     | 磷化氢           | 947 |
| 2.1.5.3.  | 灭鼠特           | 939 | 3.2.     | 氰化氢           | 947 |
| 2.1.6.    | 毒鼠强           | 939 | 3.3.     | 溴甲烷           | 947 |
| 2.1.7.    | 毒鼠磷           | 940 | 3.4.     | 氯化苦           | 947 |
| 2.1.8.    | 灭鼠优及灭鼠安       | 940 | 4.       | 驱避剂           | 948 |
| 2.1.9.    | 杀鼠哇           | 941 | 4.1.     | 福美双           | 948 |
| 2.1.10.   | 溴杀灵           | 941 | 4.2.     | 放线菌酮          | 948 |
| 2.1.11.   | 其他急性药物        | 942 | 4.3.     | 其他驱避药物        | 948 |
| 2.1.11.1. | $\alpha$ -氯醛糖 | 942 | 5.       | 其他防鼠药物        | 948 |
| 2.1.11.2. | 鼠特灵           | 942 | 5.1.     | 鼠类不育剂         | 948 |
| 2.1.11.3. | 维生素D          | 942 | 5.1.1.   | $\alpha$ -氯代醇 | 948 |
| 2.1.11.4. | 鼠朴定           | 942 | 5.2.     | 引诱剂           | 949 |
| 2.2.      | 抗凝血药物         | 943 | 5.3.     | 增效剂           | 949 |
| 2.2.1.    | 鼠完及异杀鼠酮       | 943 | 参考文献     | 949           |     |
| 2.2.2.    | 敌鼠            | 944 | 基本参考文献   | 949           |     |

## 1. 概述

## 1.1. 鼠害的严重性

老鼠与人多共居同一环境,在盗食食物与啃咬物品时可30余种疾病传染给人。最可怖的是鼠疫,传染起来可迅速致人于死地,如6世纪和14世纪欧洲流行鼠疫

数百万人死亡;1896~1917年印度近千万人死于这一传染病;中国14世纪和明清末年曾流行鼠疫,死亡惨重。目前,鼠疫作为流行病已经能有效控制,然而人们仍可能患着由老鼠为媒介的其他传染病,如流行性出血热(EHF)、流行性斑疹伤寒、恙虫病等,以及由于鼠粪、尿的污染由沙门氏杆菌引起的多种疾病,其中有的病(如EHF)能致人死亡。有统计数字表明,由鼠传疾病致死的

人数比历史上所有战争死亡都多。全世界老鼠对农业生产造成的损失,相当于25个最贫穷国家的国民生产总值之和<sup>[1]</sup>,每年糟蹋的粮食相当于总产量的5%。中国农田鼠害面积达 $20 \times 10^6 \text{ hm}^2$ ,每年损失粮食达11~15Mt;林区鼠害面积在 $20 \times 10^4 \text{ hm}^2$ 以上,其树木被害率为20~40%;牧区鼠害面积达 $30 \times 10^6 \text{ hm}^2$ 以上,不仅与牲畜争食草,还破坏草场并使之退化。在工业、交通、军事上,老鼠危害主要是咬断导线而使供电、通讯中断,以及仪表失控造成巨大损失。至于老鼠对日常生活用品的破坏则更为广泛。世界卫生组织(WHO)将老鼠列为有害动物之列,中国列为四害之首,属防、除对象。

## 1.2 鼠害的防治方法

老鼠属啮齿动物,共有近2000品种,中国约有170种,数量多、分布广、对环境适应强,多数品种体小,可随遇而安,且繁殖力强,消灭它实属不易。常用灭鼠方法为器械法、灭敌法和药物法。

传统灭鼠器械有鼠夹、鼠笼等,近代发明用粘鼠胶、电子猫(产生高压电装置)捕捉老鼠,这在大面积灭鼠时难以普遍使用。猫、黄鼠狼、狐狸、老鹰、猫头鹰、蛇都能捕食一些老鼠,而其数量仍是有限的。从使用的难易程度、效果、经济等方面衡量,药物灭鼠乃是最佳方法,其优点是其他方法无法比拟的。

(1)适用面广 鼠种不同,但均有贪吃、喜啃咬物品和舔毛的通性,均可用药物灭之。

(2)使用简便 药剂配制得当均可投药。

(3)效率高 特别是大面积灭鼠,可用机具甚至飞机投毒饵。只要药物和剂型选择好,灭效均可在80%以上。

(4)成本低、收效大 大面积灭鼠投入和收益之比在1:10以上,鼠害严重地区可达1:30以上。

(5)发展余地大 药物不断创新和更新换代,剂型也在不断改进和革新。除传统的粒状毒饵外,近代有鼠道粉、蜡块毒饵、全天候毒米、微囊毒饵相继研制成功并投入使用;毒饵中加入引诱剂、增效剂;除了毒杀药物外,还有驱避剂、绝育剂等鼠害防治药剂均在发展。

尽管药物灭鼠由于药物的毒性对人、畜等不够安全,但从效果、效率、经济等多方面衡量,药物灭鼠仍是今后的主要方法。

## 2 灭鼠药物

毒性强的药品不一定都能成为好的杀鼠剂,一般来说符合下列条件的药物才可能成为有效的杀鼠剂。

(1)对鼠毒力强而对人和非靶动物毒性弱,即选择性好。

(2)适口性好,即鼠喜食性好。

(3)中毒症状不能激烈。鼠食毒饵后药性发作症状表

现痛苦则会引起同类拒食,甚至“举家逃跑”而使灭效降低。

(4)不易引起鼠对药物的耐药性和抗药性。

(5)药性发作时间适中。最好是药物进入鼠体内有一短时“潜伏期”,待药性发作欲不食则为时已晚。

(6)无二次或多次毒性。自然界投放能在短期内分解成无毒物。

(7)有有效解毒剂,一旦人、畜中毒即可解救。

其他条件,如价格低、毒饵配制容易、鼠死在明处等也是较重要的。所有条件不可能全都具备,且具备的条件其程度又有不同,因而药物的好坏可用这些条件相对地比较。

## 2.1 经口急性药物

最早使用的药物就是急性药物,如信石、流赭(硫黄)则早被淘汰,20世纪初普遍使用碳酸钡、硫酸亚铊、黄磷、马钱子碱、红海葱等药物,目前也不大采用,除磷化锌外,20世纪30年代来开发出来的氟乙酸钠、氟乙酰胺、毒鼠强这些有机化合物的毒力极强、适口性好,灭鼠可立见功效。然而选择性极差,存在二次和多次毒性,有的国家明令禁用。20世纪50年代以来又陆续开发出的较好品种,如鼠特灵、毒鼠磷、灭鼠优、灭鼠安、甘氟等品种,虽作用机制不同,因在鼠食后有“潜伏期”,灭效较好。随着抗凝血杀鼠剂出现,急性药物的发展几乎停滞,因为这种杀鼠剂比急性药物安全、适口性更好。欧、美灭鼠几乎全用抗凝血类药剂。20世纪50年代后大量使用抗凝血药剂的欧洲、美洲一些国家出现了严重抗性问题。为了解决这一问题,不仅有新的抗凝血药剂出现,且急性药物也得到一定发展。

### 2.1.1 磷化锌

磷化锌 $[\text{Zn}_3\text{P}_2]$ ,为黑灰色粉末,不溶于水 and 乙醇,稍溶于苯和二硫化碳。干燥时稳定,遇湿汽则缓慢分解,与酸能迅速反应放出剧毒磷化氢( $\text{PH}_3$ ),如存在 $\text{P}_2\text{H}_4$ 时气体自燃,与浓硝酸或水反应,即使在冷却下亦能发生爆炸。工业品纯度为80~90%,其中含磷14~18%,含锌70~80%和6%以下的不可溶物。磷化锌是美国虎克(Hooker)化学公司于1943年首次生产。其对鼠和其他动物毒性如表1所示。

由于磷化锌在哺乳动物胃中迅速分解产生磷化氢,且其细粉末药又能直接经胃壁吸收,所以中毒作用相当快,多数在3~10h死亡。其中毒症状激烈。猫、狗等吃了因磷化锌毒死的鼠能引起二次中毒。配制好的毒饵存放易分解。初次使用适口性较好,多次使用会产生拒食,雌鼠比雄鼠有较强的耐药性。使用浓度为2~3%,工业品原药纯度为80~95%,商品剂型有2%毒饵、10%鼠道粉(tracking powder)。

表 1 磷化锌对鼠及非靶动物毒性

| 对鼠种 (急性经口)               |       |      |      | 对非靶动物<br>(急性经口)          |        |
|--------------------------|-------|------|------|--------------------------|--------|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg |       |      |      | LD <sub>50</sub> , mg/kg |        |
| 褐家鼠                      | 40.5  | 黑线姬鼠 | 32.6 | 狗                        | 40.0   |
| 黄胸鼠                      | 27.9  | 黄毛鼠  | 29.7 | 猫                        | 约 40.0 |
| 小家鼠                      | 150.0 | 黑线仓鼠 | 41.1 | 羊                        | 20.0   |
| 达乌尔黄鼠                    | 43.0  | 东方田鼠 | 17.0 | 鸡                        | 10.0   |
| 长爪沙鼠                     | 12.0  | 莫氏田鼠 | 9.1  | 人                        | 约 40.0 |

磷化锌的生产是用锌粉和赤磷混合烧制而成。产品分析是用酸处理,产生的磷化氢用高锰酸钾吸收,测定产生的磷酸盐。

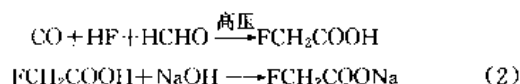
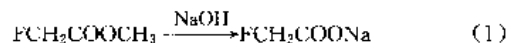
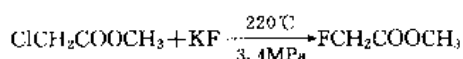
### 2.1.2. 氟乙酸钠及氟乙酰胺

氟乙酸钠 [62-74-8], FCH<sub>2</sub>COONa, 亦称 1080, 白色粉末, 具有吸湿性, 易溶于水、乙醇、丙酮, 稍有咸味, 于 1946 年由塔尔 (Tull) 化学公司开发。其对鼠和非靶动物的毒性见表 2。

表 2 氟乙酸钠对鼠及非靶动物毒性

| 对鼠种 (急性经口)               |      | 对非靶动物 (急性经口)             |       |
|--------------------------|------|--------------------------|-------|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg |      | LD <sub>50</sub> , mg/kg |       |
| 褐家鼠                      | 0.22 | 牛                        | 0.39  |
| 黄胸鼠                      | 1.80 | 羊                        | 0.60  |
| 小家鼠                      | 8.00 | 马                        | 0.35  |
| 达乌尔黄鼠                    | 0.22 | 猪                        | <1.00 |
| 长爪沙鼠                     | 0.65 | 猫                        | 0.20  |
| 黑线姬鼠                     | 2.64 | 狗                        | 0.06  |
| 鹿鼠                       | 4.00 | 鸡                        | 7.50  |
| 缅鼠                       | 6.60 | 人                        | 0.70  |

1080 还易被皮肤与粘膜吸收, 其溶液喷撒在植物上, 还易被植物吸收, 动物咬啃也有中毒危险; 因其稳定, 易产生二次甚至多次中毒。对动物作用机制为: 在体内被代谢为高毒的氟代柠檬酸盐, 此过程被称为“致死合成”, 使三羧酸循环 (TCA cycle) 的代谢作用中断, 致使动物心脏和中枢神经系统产生故障而致死。这一过程在鼠食后 20min 开始发作, 数小时后呼吸急促, 在抽搐中死亡。本品常配成 0.5% 的毒水和 0.125~0.22% 毒饵灭鼠。虽然 1080 适口性好, 但由于高毒, 使用时常发生人、畜中毒, 中国已禁用。本品无有效解毒药, 如误食中毒则立即催吐, 后服用乙二醇-醋酸酯 (monoacetin), 并尽早使用其他酒精脱氢酶抑制剂如吡唑或四甲基吡唑将是有益的。1080 的合成有两种方法, 都需高压, 如式 (1) 和 (2) 所示。

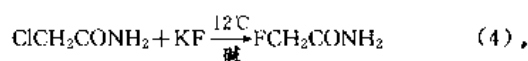
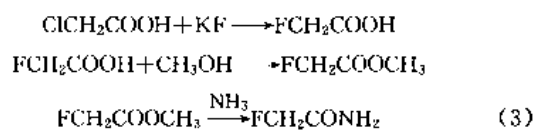


氟乙酰胺 [640-19-7], FCH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, 亦称 1081, 是无臭无味的白色固体粉末, 易溶于水、醇等, 在溶剂中易挥发、能升华; 高于 170℃ 分解。其对鼠及非靶动物毒性见表 3。

表 3 氟乙酰胺对鼠及非靶动物毒性

| 对鼠种 (急性经口)               |      |       |       | 对非靶动物<br>(急性经口)          |        |
|--------------------------|------|-------|-------|--------------------------|--------|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg |      |       |       | LD <sub>50</sub> , mg/kg |        |
| 褐家鼠                      | 13.0 | 达乌尔黄鼠 | 0.46  | 兔                        | 0.55   |
| 长爪沙鼠                     | 1.7  | 黄毛鼠   | 22.8  | 狗                        | 约 0.50 |
| 中华鼯鼠                     | 1.3  | 布氏田鼠  | 2.7   | 羊                        | 约 1.50 |
| 高原鼠兔                     | 0.71 | 大林姬鼠  | 9.6   |                          |        |
| 黑线姬鼠                     | 27.7 | 棕背鼠   | 40.5  |                          |        |
| 豚鼠                       | 5.0  | 小鼠    | 33.12 |                          |        |

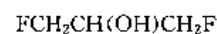
其作用比 1080 慢, 毒理机制同 1080, 更易于引起二次中毒。中国亦明令禁用。合成方法有两种, 如式 (3) 和式 (4) 所示。



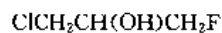
解毒急救同 1080。分析方法采用气相色谱法。

### 2.1.3. 甘 氟

甘氟 (glyftor) [8065-71-2] 是两种卤代丙醇 (1)、(2) 的混合物。



(1)



(2)

无色或微黄色油状液体。其中 (1) 的沸点为 126~128℃ (58~60℃/5.332kPa), (2) 的沸点为 146~148℃, 混合物的沸点为 120~132℃。密度 (20℃): (1) 为 1.244g/cm<sup>3</sup>, (2) 为 1.300g/cm<sup>3</sup>, 混合物为 1.2612g/cm<sup>3</sup>。折射率 (n<sub>D</sub><sup>20</sup>): (1) 为 1.3800, (2) 为 1.4360, 混合物为 1.4269。能与水、乙醇等互溶, 较易挥发, 酸性条件下稳定, 碱性溶液中能分解。

甘氟对鼠和非靶动物的毒性见表 4。

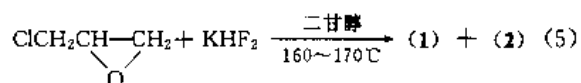
甘氟易被皮肤吸收, 并引起中毒。用 5% 浓度涂敷 4d 100% 死亡, 其蒸气亦有毒。甘氟在动物体内代谢成氟乙

表 4 甘氟对鼠及非靶动物的毒性

| 对鼠种 (急性经口毒性)             |                          | 对非靶动物 (急性经口)             |      |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg | LD <sub>50</sub> , mg/kg | LD <sub>50</sub> , mg/kg |      |
| 褐家鼠                      | 30.0                     | 灰鼠                       | 30.0 |
| 达乌尔黄鼠                    | 4.5                      | 合群田鼠                     | 10.0 |
| 长爪沙鼠                     | 10.0                     | 草原旅鼠                     | 10.0 |
| 达乌尔鼠兔                    | 3.4                      | 大鼠                       | 29.0 |
| 中华鼯鼠                     | 2.8                      | 水老鼠                      | 4.0  |
| 豚鼠                       | 4.0                      | 猫                        | 4~10 |
| 高原鼠兔                     | 3.4                      | 狗                        | 6    |
| 斑点黄鼠                     | 3.0                      | 羊                        | 4    |
| 小鼠                       | >330.0                   | 家兔                       | 10   |
|                          |                          | 鸡                        | 1500 |
|                          |                          | 鸭                        | 2000 |

酸,最终破坏机体内主要新陈代谢过程——三羧酸循环,影响神经和心血管系统。中毒症状为食欲减退、知觉迟钝、失神,轻度神经质兴奋,不安,呼吸急促,心跳加快,而后阵发性抽搐、痉挛、出现角弓反张后死亡。死亡发生在服药后 3~24h,3h 内有明显的潜伏期,24h 不死的鼠会逐渐恢复健康。甘氟使用浓度为 0.25%~0.5%,其适口性很好,因而灭鼠效果很好。在室外投饵未食部分能自行分解成无毒物,无二次毒性。

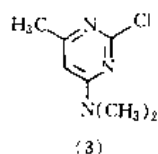
甘氟的合成是用环氧氯丙烷与氟化氢钾反应,经精制而得,如式 (5) 所示。



甘氟没有特效的解毒药,但乙酰胺的使用是有效的,经试验中毒后尽快地以 1000~2000mg/kg 高剂量的乙酰胺 (50% 浓度),每 4h 一次,连续四次能救活 80~100% 个体。

#### 2.1.4. 鼠立死

鼠立死 (castrix) [535-89-7] (3),又名杀鼠嘧啶 (crimidine),2-氯-4-二甲氨基-6-甲基嘧啶。纯品为白色,熔点 87℃,沸点 140~147℃/5.333kPa,工业品为棕色蜡状物,熔点 84~89℃,沸点 140~160℃/5.333kPa。有特殊气味,不溶于水,溶于丙酮、苯、乙醇、乙醚等有机溶剂,正常情况下稳定。1940 年由德国拜耳 (Bayer) 公司开发而成。



鼠立死对鼠和非靶动物的毒性见表 5。

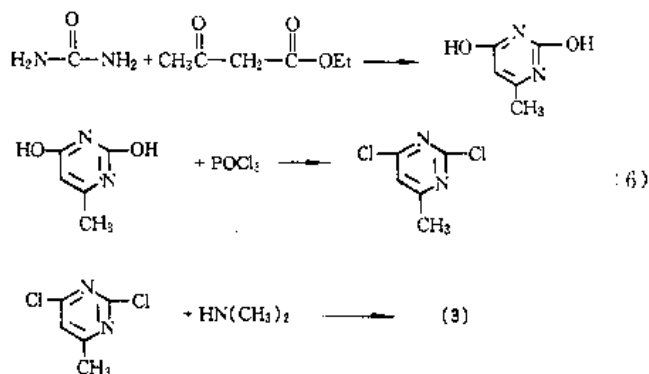
鼠在吞服鼠立死后 15~45min 对神经产生作用,迅

表 5 鼠立死对鼠及非靶动物毒性

| 对鼠种 (急性经口)               |                          | 对非靶动物 (急性经口)             |      |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg | LD <sub>50</sub> , mg/kg | LD <sub>50</sub> , mg/kg |      |
| 褐家鼠                      | 1.0                      | 麻雀                       | 10.3 |
| 小家鼠                      | 1.8                      | 鸭                        | 14.8 |
| 长爪沙鼠                     | 2.1                      | 兔                        | 5.0  |
| 齐氏姬鼠                     | 1.9                      | 牛、羊 (12d)                | 200  |
| 大鼠                       | 1.3                      |                          |      |

速发生惊厥、阵发性抽搐,终因呼吸麻痹而死亡。在哺乳动物体内鼠立死能迅速分解,二次中毒的可能性小。鼠立死对小鼠的毒性很强,是杀灭小鼠的有效药物。另外该药有有效的解毒药剂戊巴比妥钠、VB<sub>6</sub> (吡多辛, pyridoxine)。鼠立死使用浓度为 0.1%,其适口性较差。

鼠立死的合成分如下三步骤,如式 (6) 所示。

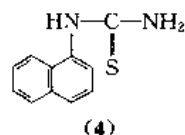


其中 6-甲基嘧啶合成中对经典方法略有改进<sup>[2]</sup>。6-甲基嘧啶红外光谱分析: 1680cm<sup>-1</sup> C=NH, 1720cm<sup>-1</sup> C=O。鼠立死用紫外光谱在 267nm 处有吸收特征峰。

#### 2.1.5. 硫脲类药物

硫脲类药物这一类药物,原是由于检验人的味觉,后来发现对鼠均有相当强的毒性,因而开发出这一类系列杀鼠剂。

2.1.5.1. 安妥 (antu) [86-88-4] (4),α-萘基硫脲。纯品为无色结晶,熔点 198℃,工业品为灰蓝色粉末,室温下的溶解度为: 0.6g/L 水、24.3g/L 丙酮、86g/L 内三醇,在常态下稳定。1946 年由美国杜邦 (Du Pont) 化学公司开发。

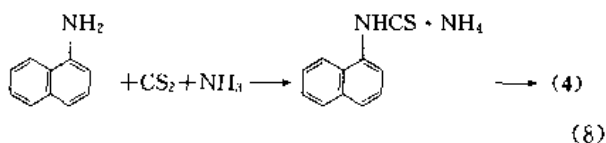
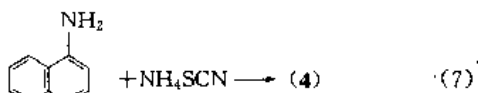


安妥对鼠及非靶动物的毒性见表 6。

表 6 安妥对鼠及非靶动物毒性

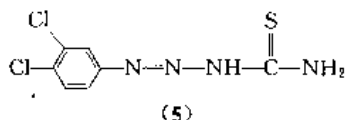
| 对鼠种 (急性经口)               |      | 对非靶动物 (急性经口)             |      |
|--------------------------|------|--------------------------|------|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg |      | LD <sub>50</sub> , mg/kg |      |
| 褐家鼠                      | 6.9  | 兔                        | >400 |
| 黄胸鼠                      | 40.0 | 狗                        | 38   |
| 小家鼠                      | 50.0 | 猫                        | 500  |
| 黄毛鼠                      | 6.5  | 猪                        | 4250 |
| 黑线姬鼠                     | 18.8 | 猴                        | 4250 |
| 达尔乌尔黄鼠                   | >300 |                          |      |

对非靶动物中狗较敏感,但由于味苦而狗食后易产生呕吐也不易中毒。首次灭鼠效果较好,多次使用易产生耐药性。安妥作用快,一般食药鼠 2~3h 可出现死亡,最长不超过 3d。鼠食药后呼吸减弱,血压增高,可产生严重肺水肿,胸肋膜渗出液进入肺周围的胸膜空腔,肺水肿又增加了毛细血管的渗透度,使淋巴液流进肺内而导致死亡。安妥使用浓度为 1~3%。由于安妥产品中常含有致癌杂质  $\alpha$ -萘胺,一些国家已经禁用了。安妥的生产方法大致主要有以下两种,如式 (7) 和式 (8) 所示。



分析方法是使用  $\text{AgNO}_3$  反应后滴定产生的  $\text{HNO}_3$ 。

2.1.5.2. 捕灭鼠 (promurit) [5836-73-7] (5), 3,4-二氯苯偶氮硫代氨基甲酰胺。黄色结晶,熔点 129℃,无臭,味苦,难溶于水,稍溶于乙醇等有机溶剂。不太稳定,光、热和水都能促其分解,且分解越多则颜色越深。

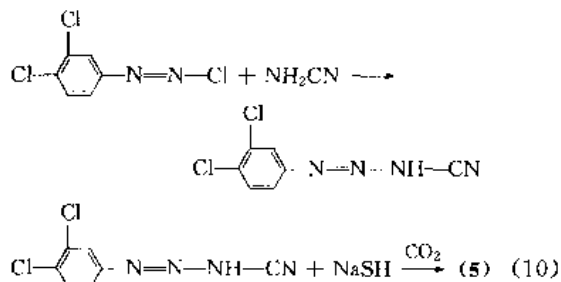
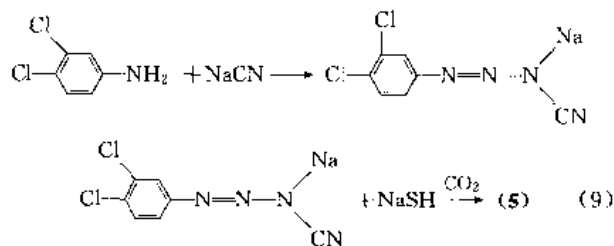


捕灭鼠对鼠和非靶动物的毒性见表 7。

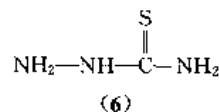
表 7 捕灭鼠对鼠及非靶动物毒性

| 对鼠种 (急性经口)               |     | 对非靶动物 (急性经口)             |     |
|--------------------------|-----|--------------------------|-----|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg |     | LD <sub>50</sub> , mg/kg |     |
| 褐家鼠                      | 1.5 | 黑线姬鼠                     | 0.8 |
| 黄胸鼠                      | 1.5 | 背纹仓鼠                     | 7.1 |
| 小家鼠                      | 1.3 | 豚鼠                       | 1.9 |
| 达尔乌尔黄鼠                   | 1.6 |                          |     |

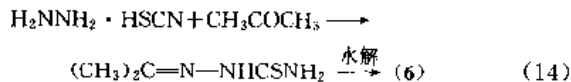
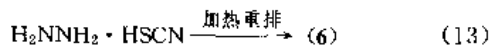
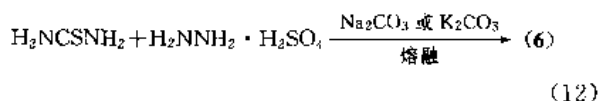
其作用速度、引起症状及产生耐药情况与安妥相似,而且与安妥有交叉耐药现象。其合成方法有两种,如式 (9) 和式 (10) 所示。



2.1.5.3. 灭鼠特 (thiosimicarbazine) [79-19-6] (6), 又名氨基硫脲。白色针状结晶,熔点 182~184℃,能溶于热水,在普通有机溶剂中溶解甚少。对鼠的毒性比安妥略小,如对小鼠急性经口 LD<sub>50</sub> 为 14.8mg/kg,皮下注射 LD<sub>50</sub> 为 12.2mg/kg,鼠取食毒饵后 1~2h 死亡,鼠尸干缩。作用机制与安妥相仿,适口性更差。灭鼠特兼有杀菌性能,对植物有促枯作用。其使用浓度为 0.3%。

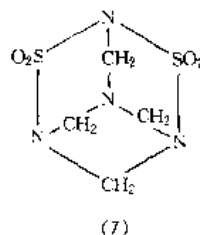


其合成方法较多,以下列方法生产为宜,如式 (11)~式 (14) 所示。



## 2.1.6. 毒鼠强

毒鼠强 (tetramine) [3810-53-5] (7), 又名四二四、





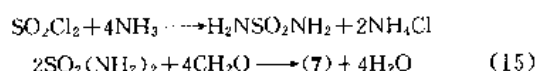
没鼠命。2,6-二硫-1,3,5,7-四氮三环[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]癸烷-2,2,6,6-四氧化物。轻质白色粉末,在255~260℃分解,难溶于水、乙醇、酸和碱,在氯仿、丙酮和冰醋酸中有一定溶解度,常态下稳定。

毒鼠强对鼠的毒性很强,见表8。

表8 毒鼠强对鼠的急性经口毒性

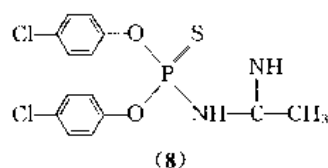
| 鼠种   | LD <sub>50</sub> , mg/kg | 鼠种    | LD <sub>50</sub> , mg/kg |
|------|--------------------------|-------|--------------------------|
| 黄胸鼠  | 0.33                     | 褐家鼠   | 0.25                     |
| 小家鼠  | 0.22                     | 达乌尔黄鼠 | 0.25                     |
| 长爪沙鼠 | 0.66                     | 黑线姬鼠  | 0.93                     |
| 背纹仓鼠 | 0.52                     | 高原鼠兔  | 0.15                     |

实际灭鼠时常发现狗、猫死亡,因误食中毒死人的事件在各国都有发生。适口性很好,在3min内会引起死亡,所以死鼠常发现就在毒饵附近。毒鼠强属于惊厥性毒剂,鼠取食后引起的症状甚为激烈,先是兴奋,不由自主地跳动,继而抽筋,最后四肢强直死亡。由于毒鼠强很稳定,存在二次毒性和人、畜安全问题,只能在有限范围内,为特殊需要由专业人员投放的情况下进行灭鼠并及时清理死鼠。其使用浓度为0.05~0.1%。毒鼠强的合成是以二氯砷与氨反应,而后与甲醛反应而成,如式(15)所示。



### 2.1.7. 毒鼠磷

毒鼠磷(phosazetim, gophacide) [4104-14-7] (8), O, O'-双(对氯苯基)-N-(1-亚氨基乙基)硫代磷酸酯。白色粉末,纯品熔点104~106℃,工业品熔点101~105℃,不溶于水,略溶于乙醇、苯和乙醚,溶于氯甲烷等氯代烃,强酸或强碱下加热可使其逐渐分解。毒鼠磷是联邦德国的拜耳公司于1965年开发而成<sup>[4]</sup>。

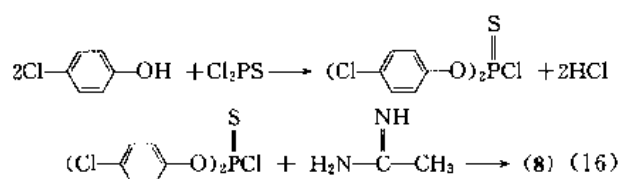


毒鼠磷对鼠及非靶动物的毒性见表9。

表9 毒鼠磷对鼠及非靶动物毒性

| 对鼠种(急性经口)                |      |       | 对非靶动物(急性经口)              |    |        |
|--------------------------|------|-------|--------------------------|----|--------|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg |      |       | LD <sub>50</sub> , mg/kg |    |        |
| 褐家鼠                      | 3.5  | 长爪沙鼠  | 11.6                     | 狗  | 30.0   |
| 黄胸鼠                      | 50.0 | 布氏田鼠  | 12.1                     | 羊  | 5.6    |
| 黄毛鼠                      | 16.9 | 达乌尔鼠兔 | 9.8                      | 牛  | 5.0    |
| 板齿鼠                      | 7.0  | 齐氏姬鼠  | 28.0                     | 猴  | 30.0   |
| 小家鼠                      | 8.7  | 豚鼠    | 20.0                     | 鸡  | 1800.0 |
| 达乌尔黄鼠                    | 23.4 | 大仓鼠   | 25.6                     | 喜鹊 | 5~75   |

毒鼠磷对哺乳动物有较强的毒性,对土狼和鹰无影响。适口性好,甚至在发生中毒恢复后仍能吃这种毒饵。药物进入鼠体作用慢,有4~6h潜伏期,所以灭鼠效果较好。毒鼠磷使用浓度野外灭鼠为0.3~0.5%,林区灭鼠0.2~0.3%。毒鼠磷的毒理作用与有机磷农药相同,抑制体内胆碱酯酶,导致动物生理机能严重失衡。鼠中毒后流口水,大量出汗、尿多、血压上升、抽筋而死亡。毒鼠磷对皮肤有渗透作用,经皮毒性较强,如对大雄鼠的LD<sub>50</sub>为25mg/kg,生产和使用时要注意保护。中毒急救时采用阿托品和解磷定(PAM)是有效的。毒鼠磷的合成是以二氯砷与对氯苯酚反应制成O, O'-双对氯苯基硫代磷酸氯,再与乙脒盐酸盐反应制成,如式(16)所示。

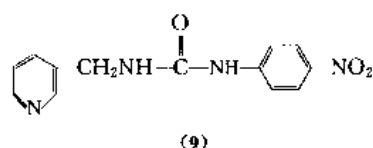


采用液相色谱进行产品纯度分析。

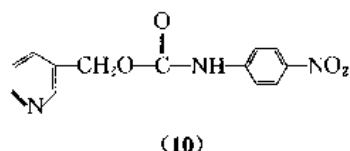
### 2.1.8. 灭鼠优及灭鼠安

灭鼠优及灭鼠安属于氨基甲酸酯和脲类化合物,是美国罗姆-哈斯(Rohm & Haas)公司70年代初开发的新急性杀鼠剂,它们对鼠有较高的选择毒性<sup>[4,5]</sup>。

灭鼠优(pyriminil, vacor, RH-787) [53558-25-1] (9), 1-(3-吡啶基甲基)-3-(4-硝基苯基)脲。黄色粉末,熔点223~225℃(分解),无臭无味,不溶于水,溶于乙醇,常态下稳定。



灭鼠安(RH-945) [51594-83-3] (10), 3-吡啶甲基-N-(对硝基苯基)氨基甲酸酯。黄色粉末,熔点234~234.5℃,不溶于水,微溶于苯、氯仿等,常态下稳定。



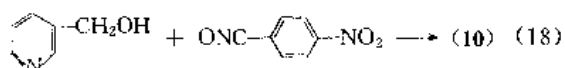
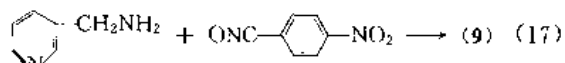
灭鼠优和灭鼠安对鼠及非靶动物毒性见表10。

两药物的最大特点是对鼠有较强的毒性,而对非靶动物相对安全,对野鼠的适口性较好,不容易引起拒食和耐药性。药物进入鼠体后能抑制烟酰胺的代谢,使鼠出现严重的VB缺乏症,表现为后腿瘫痪、行动困难,随后呼吸受影响,终至死亡。一般服药2~3h才有症状,6h后开始死亡,多数死于当天,尚未发现二次中毒现象。烟酰胺和胰岛素是有效的解毒剂。使用浓度为1~2%。两种

表 10 灭鼠优、灭鼠安对鼠及非靶动物毒性

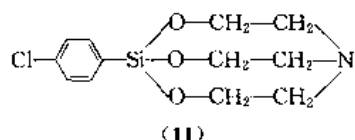
| 对鼠种 (急性经口)               |      |      | 对非靶动物 (经口毒性)             |       |       |
|--------------------------|------|------|--------------------------|-------|-------|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg |      |      | LD <sub>50</sub> , mg/kg |       |       |
| 鼠种                       | 灭鼠优  | 灭鼠安  | 动物                       | 灭鼠优   | 灭鼠安   |
| 褐家鼠                      | 4.8  | 17.8 | 兔                        | >300  | 100   |
| 黄胸鼠                      | 32.0 | 35.6 | 狗                        | >500  | >500  |
| 小家鼠                      | 45.0 | 23.0 | 猪                        | 500   | 150   |
| 黄毛鼠                      | 17.2 | 22.8 | 鸡                        | 710   | >1000 |
| 黑线姬鼠                     | 35.0 | 9.4  | 鸽                        | >1780 | >4000 |
| 长爪沙鼠                     | 16.5 | 5.9  | 猴                        | 2000  | <100  |
| 布氏田鼠                     | 22.8 | 22.8 | 羊                        | 300   | 300   |
| 达乌尔黄鼠                    |      | 65.4 | 猫                        | 62    | >20   |
| 高原鼠兔                     |      | 63.0 |                          |       |       |
| 大白鼠                      | 12.3 | 20.5 |                          |       |       |

药的合成都用对硝基异氰酸苯酯作为原料之一, 另一种原料分别是 3-乙醇吡啶和 3-乙胺吡啶, 如式 (17) 和式 (18) 所示。



### 2.1.9. 杀鼠硅

杀鼠硅 (silatrane, RS-150) [283-66-3] (11), 又名毒鼠硅, 1-(对氯苯基)-2,8,9-三氧-5-氮-1-硅双环[3.3.3]十一烷。白色粉末或结晶, 熔点 230~235℃, 味苦, 难溶于水, 易溶于苯、氯仿等有机溶剂, 对热比较稳定, 遇水能缓慢分解成无毒物。



杀鼠硅对鼠和非靶动物毒性见表 11。

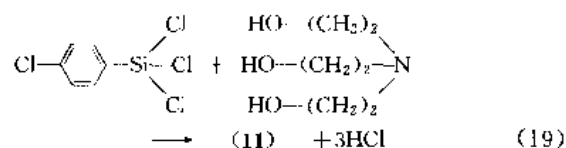
表 11 杀鼠硅对鼠及非靶动物毒性

| 对鼠种 (急性经口)               |       |       |      | 对非靶动物<br>(急性经口)          |     |
|--------------------------|-------|-------|------|--------------------------|-----|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg |       |       |      | LD <sub>50</sub> , mg/kg |     |
| 褐家鼠                      | 1~4   | 达乌尔黄鼠 | 1.6  | 猫                        | 8   |
| 小家鼠                      | 0.9~2 | 黄毛鼠   | 1.6  | 猴                        | 14  |
| 长爪沙鼠                     | 4     | 达乌尔鼠兔 | 3    | 鸭                        | 5   |
| 黑线姬鼠                     | 3.7   | 黄胸鼠   | 19.6 | 麻雀                       | 0.2 |

杀鼠硅主要作用于运动神经, 可以很快地表现出兴奋、翘尾、激烈地跑动、跳动, 阵阵抽搐, 多数在数分钟内死亡。常因毒性发作快而死于洞外或毒饵旁, 特别是在车、船、飞机及一些防止鼠死后鼠尸腐烂的环境灭鼠更为有利。若鼠食此毒饵后经抽搐而未死则会很快恢复, 另外杀鼠硅味苦, 适口性较差, 对食而未死的鼠易产生拒

食。使用时不宜加水配制毒饵, 最好使用粘附法, 现配现用。

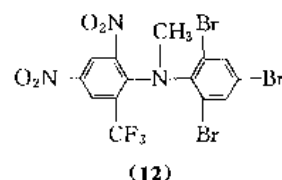
杀鼠硅的合成采用对氯苯基三氯硅烷与三乙醇胺反应而成, 如式 (19) 所示。



另外还有一类似化合物, 即在苯环上没有氯原子, 称为 RS-100, 其毒力较 RS-150 小, 效果类似, 只是个体差大, 拒食更明显。

### 2.1.10. 溴杀灵

溴杀灵 (bromethalin, EL-614) [63333-35-7] (12), N-甲基-N-(2,4,6-三溴苯基)-2,4-二硝基-6-三氟甲基苯胺。黄色结晶, 熔点 150~151℃, 无臭无味, 可溶于多种有机溶剂, 几乎不溶于水, 常态下稳定。1979 年由礼来公司 (Eli Lilly & Co.) 从合成上百个化合物中筛选出来<sup>[6]</sup>。

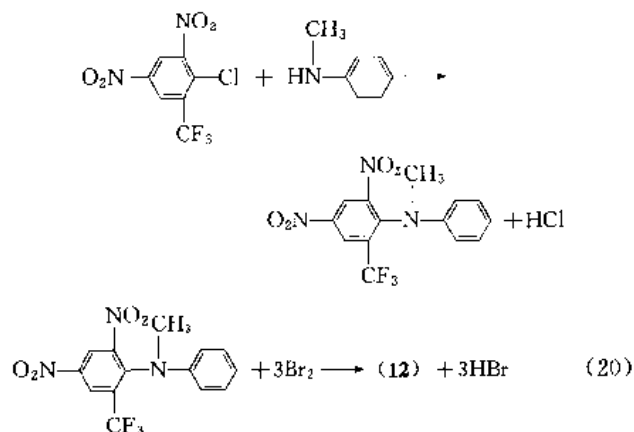


溴杀灵对鼠及非靶动物毒性见表 12。

表 12 溴杀灵对鼠及非靶动物毒性

| 对鼠种 (急性经口)               |       | 对非靶动物 (急性经口)             |       |
|--------------------------|-------|--------------------------|-------|
| LD <sub>50</sub> , mg/kg |       | LD <sub>50</sub> , mg/kg |       |
| 大白鼠                      | 2.00  | 狗                        | 4.70  |
| 小家鼠 (雌)                  | 8.13  | 猫                        | 1.80  |
| 小家鼠 (雄)                  | 5.25  | 猴                        | 5.00  |
| 褐家鼠 (雌)                  | 2.01  | 兔                        | 13.00 |
| 褐家鼠 (雄)                  | 2.46  | 雏鸡                       | 9.00  |
| 黑家鼠                      | 6.60  | 鹌鹑                       | 4.60  |
| 豚鼠                       | >1000 |                          |       |

纯品对大多数哺乳动物均为高毒, 兼有急性和慢性毒力, 若服药多则出现震颤、阵发性惊厥等症状, 每次发生 30min 至 2h 最后进行性衰竭, 36h 内死亡; 服药量少则出现昏睡、后肢乏力、肌肉麻痹, 数天后死亡。亚急性中毒时, 一旦停止摄取毒饵时即可恢复正常。作用机制研究表明, 溴杀灵能阻碍中枢神经系统线粒体上的氧化磷酸化作用, 减少 ATP 的形成及导致 Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> ATP 酶的活性下降, 使脑压和神经轴突压的增加, 引起神经冲动传导阻滞, 麻痹死亡。溴杀灵使用浓度为 0.005~0.01%, 毒饵适口性好, 不产生拒食。其最大特点是溴杀灵对抗性鼠 (由杀鼠灵所产生的抗性) 有效<sup>[7a, 7b]</sup>。其合成方法如式 (20) 所示。

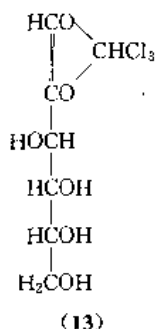


分析方法是用高压液相色谱法。

### 2.1.11. 其他急性药物

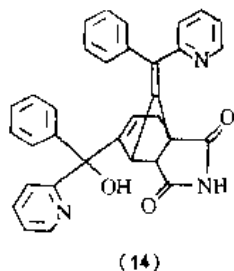
其他急性杀鼠剂品种较多,较成熟而又具特点的药物有如下几种。

2.1.11.1.  $\alpha$ -氯醛糖 (chloralose) [15879-93-3] (13),又名杀鼠糖,1,2-O-(2,2,2-三氯亚甲基)- $\alpha$ -D-呋喃葡萄糖。白色粉末,无臭,味苦,熔点 187℃,微溶于冷水,能溶于醇、醚和热水,常态下稳定。



急性经口  $LD_{50}$ , mg/kg: 400 (大鼠), 32 (小鼠), 32~178 (鸟), 11 以上 (鱼)。1966 年由英国 Rentokil Laboratories 开发。是一种麻醉剂,其对动物作用是压抑和刺激中枢神经,降低代谢而使体温过低而致死,故特别适用于较低温度 (16℃ 以下) 下灭小鼠。使用浓度 4~8%。合成方法是用三氯乙醛与葡萄糖反应而成。

2.1.11.2. 鼠特灵 (norbormide, S-6999) [9004-38-0] (14),又名灭鼠宁、鼠克星,5-[ $\alpha$ -羟基- $\alpha$ -(2-



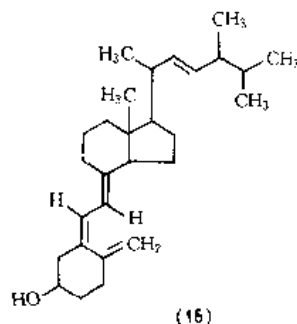
吡啶基)苄基]-7-[ $\alpha$ -(2-吡啶基)苯亚甲基]-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺。白色至灰白色粉末,熔点约为 160℃,水中溶解度为 60mg/L,乙醇、乙醚中几乎不溶,常态下

稳定,能被碱分解。由英国 Mcneil Laboratories 开发。

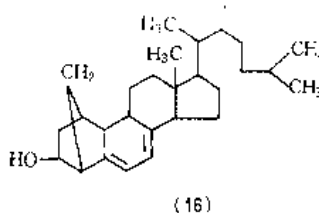
其特点是对大鼠高毒,急性经口  $LD_{50}$  为 5.3mg/kg,而对小鼠则毒性极小 [ $LD_{50}$ , mg/kg: 2250 (小家鼠), >1000 (鹿鼠)],对猫、狗、猴及鸡毒性很小。适于动物园和动物饲养场灭鼠,因为那里优势鼠种是褐家鼠。其中毒机制是使家鼠外周小血管过度收缩,使其四肢失血、呼吸困难因缺氧而死。作用最快 15min,多半死于 0.5h 至 2h 内。

2.1.11.3. 维生素 D 是动物营养的必需品,然而摄食过量会造成死亡,其中  $VD_2$  和  $VD_3$  是有效的杀鼠剂。鼠摄食后会使其钙代谢严重失调,血中钙超量而沉淀到心、肺、肾等器官影响功能而致死。两种产品均为英国 Sorex 公司开发而成。因价高则使用受限制。

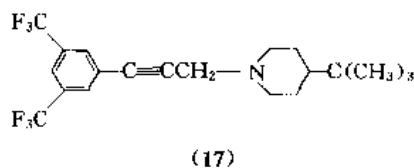
(1)  $VD_2$  (calciferol) [50-14-6] (15),又名骨化醇。无色结晶,熔点 115~118℃,不溶于水,在有机溶剂中有一定溶解度。使用可与灭鼠灵混用,也可单独用,浓度 0.1%。



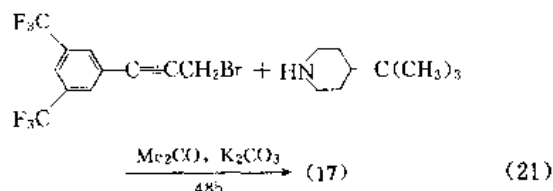
(2)  $VD_3$  (cholecalciferol) [67-97-03] (16),又名胆甾醇。无色结晶,熔点 150~151℃,不溶于水,在有机溶剂中有一定溶解度。使用浓度为 0.075%,商品名为 Quintox,即为此浓度的商品毒饵。



2.1.11.4. 鼠朴定 (flupropadine) [81613-59-4] (17) 又名氟鼠定,4-叔丁基-1-[(3- $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -六氟-3,5-二甲苯基)-2-丙炔基]哌啶。原药为暗黄色油状物,在多数有机溶剂中溶解。其盐酸盐为白色结晶,熔点 201~202℃,5℃ 下乙醚中溶解度 >150g/L。



急性经口 LD<sub>50</sub>, mg/kg: 35 (大鼠); 65 (小鼠); 100 (狗); 510~1000 (猪); 250~500 (兔)。20 世纪 80 年代初由 May and Baker 公司 (现 Rhône-Poulenc Agriculture 公司) 开发<sup>[2a]</sup>。是一种药性慢性发作的急性杀鼠剂, 鼠摄食后 6~7d 死亡。灭鼠使用浓度为 0.1~0.2%, 对杀灭小鼠的效果较好<sup>[2b]</sup>。试验中表明药物对兔的眼和皮肤有一定程度的刺激性, 未发现二次中毒。产品的合成方法如式 (21) 所示。



## 2.2 抗凝血药物

20 世纪 20 年代, 有给牛喂保管不善而发酵的甜苜蓿使牛内脏出血不止而死亡的报道, 究其原因是甜苜蓿发酵产生的双香豆素所致。1941 年合成双香豆素并获取专利权。40 年代化学家合成了类似结构的数百种化合物, 其中编号为 42 的化合物对白鼠的出血效能最好, 1947 年授予专利权, 1950 年 6 月 29 日将该化合物命名为“warfarin” (杀鼠灵), 同日获美国农业部注册。1951~1952 年有近百篇有关杀鼠灵的论文发表, 使用量超过  $453.6 \times 10^6 \text{ kg}$  (1Mlb), 从 1950 年起有近 300 个商品名在交易中使用。此后在欧洲逐步开发出一系列 4-羟基香豆素类杀鼠剂品种。最早使用的茚满二酮类杀鼠剂是鼠完, 1942 年作为杀虫剂开发出来, 50 年代才首次肯定其慢性抗凝血作用而投入灭鼠用。其后相继开发出这一类药物的其他品种。60 年代前使用的抗凝血药物称为第一代抗凝血杀鼠剂, 其具有的优点如下。

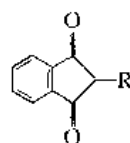
(1) 急性毒性弱而慢性毒性强 如杀鼠灵对褐家鼠的急性经口 LD<sub>50</sub> 为 186mg/kg; 若每天给药 1mg/kg, 5 天死亡率达 90% 以上, 因而灭效高, 人、畜误食危险性小。

(2) 使用浓度低 仅为 0.005~0.1%。

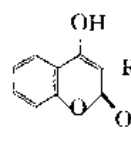
(3) 品性良好 发作慢且无激烈症状。

(4) 有特效解毒药 VK 20 年代英国大量使用杀鼠灵, 1958 年在苏格兰首次发现抗性鼠, 继而先后在威尔士、丹麦、荷兰、美国、法国及澳洲等地发现抗性鼠, 抗性鼠地域面积迅速扩展。这一抗性是遗传的, 并有第一代抗凝品种间存在交叉抗性, 其灭效越来越差。70 年代欧洲先后研制成功鼠得克、大隆、溴敌隆等第二代抗凝血药物, 其结构仍是 4-羟基香豆素类型, 不仅保留第一代抗凝血药物的优点, 还具有急性毒性强、对抗性鼠有效的特点, 从而可有效控制鼠害。抗凝血药物的作用机制是抑制血液中的凝血酶元, 同时使毛细血管壁变脆、破裂, 致使内脏流血不凝而死亡。

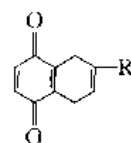
目前实用的抗凝血药物只有两种结构类型: 1, 3-茚满二酮 (18) 和 4-羟基香豆素 (19), 与 VK (20) 结构近似, 作用则相反, 所以可用 VK 对抗凝血药中毒者进行有效抢救。



(18)



(19)



(20)

茚满二酮类杀鼠剂品种及结构见表 13。

表 13 茚满二酮类杀鼠剂品种及结构

| 杀鼠剂名称 | CAS 登录号     | 结构式及编号 |
|-------|-------------|--------|
| 鼠完    | [83-26-1]   | (21)   |
| 异杀鼠酮  | [83-28-3]   | (22)   |
| 敌鼠    | [82-66-6]   | (23)   |
| 氯鼠酮   | [3691-35-8] | (24)   |

4-羟基香豆素类杀鼠剂品种及结构见表 14。

由于抗凝血杀鼠剂使用安全、灭效高, 是世界上使用最广的杀鼠剂类别。可以说, 抗凝血药物用于灭鼠是防治鼠害的划时代进步。

### 2.2.1 鼠完及异杀鼠酮

鼠完及异杀鼠酮是美国 Kilgore 化学公司开发的。

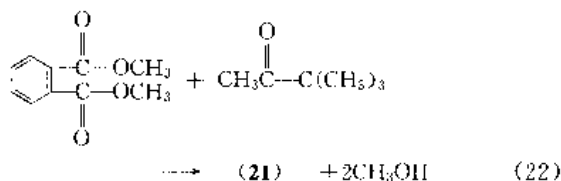
鼠完 (pindone, pival) [83-26-1] (21), 2-新戊酰基-1, 3-茚满二酮。黄色固体, 熔点 108.5~110.5℃, 25℃时在 1L 水中溶解 18mg, 可溶于大多数有机溶剂, 在碱液和液氨中得到亮黄色盐。Pivalyn 为鼠完钠盐的商品名。

最初报道其可用于杀虫和防腐, 1952 年始成为商品杀鼠剂并获专利权。

鼠完对大鼠注射 LD<sub>50</sub> 为 50mg/kg; 以 15~35mg/(kg·d) 给药则毒性大增; 以 2.5mg/(kg·d) 剂量喂狗则将狗毒死, 使用浓度为 0.025~0.05%。鼠完的合成是以邻苯二甲酸二甲酯与频哪酮反应而成, 如式 (22) 所示。

表 14 4-羟基香豆素类杀鼠剂品种及结构

| 杀鼠剂名称 | CAS 登录号       | 结构式及编号                                                                              |
|-------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 双香豆素  | [66-76-2]     | (25)                                                                                |
| 杀鼠灵   | [81-81-2]     | (26) $R = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ |
| 杀鼠迷   | [5836-29-3]   | (27) $R =$                                                                          |
| 鼠得克   | [5603 07 5]   | (28) $R =$                                                                          |
| 大隆    | [56073-10-10] | (29) $R =$                                                                          |
| 溴敌隆   | [28772-56-7]  | (30) $R =$                                                                          |
| 杀它仗   | [90035-08-8]  | (31) $R =$                                                                          |



产品分析采用加  $\text{FeCl}_3$  的比色法,也可通过在 283nm 处测定吸收度的紫外分光光度计法。

异杀鼠酮(valone isoval)[83-28-3](22), 2-异戊酰基-1,3-茚满二酮。黄色固体,熔点 67~68℃,不溶于大

多数有机溶剂,在碱液、氨水中能反应生成相应的盐。对除虫菊酯、林丹杀虫有增效作用,对鼠一次性给药几乎无毒,需多次投毒始能有效。使用浓度:毒饵为 0.05~0.055%;毒水为 0.012~0.015%;毒道粉为 0.1%。合成方法同鼠完,以甲基异丁基酮替代频哪酮。

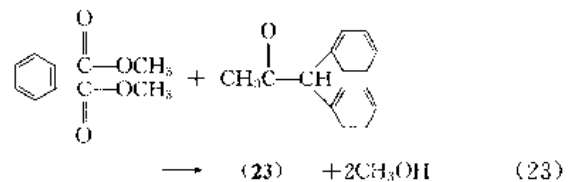
### 2.2.2. 敌鼠

敌鼠(diphacinone)[82-66-6](23), 2-(双苯基乙酰基)-1,3-茚满二酮,1958年由 Velsicol 公司和 Upjohn 公司作为杀虫剂推出。黄色粉末,熔点 146~147℃,蒸气压 13.7μPa (25℃),无沸点而在 338℃分解。溶解度:0.3mg/kg 水,29g/kg 丙酮,204g/kg 氯仿,2.1g/kg 乙醇,73g/kg 甲苯。在碱液中生成盐,其钠盐为黄色粉末,在沸水中溶解度为 5%。敌鼠及其钠盐对鼠及非靶动物毒性见表 15。

表 15 敌鼠及其钠盐对鼠及非靶动物毒性

| 鼠 种   | 对鼠种 (经口)<br>LD <sub>50</sub> , mg/kg |        |      |        | 对非靶动物<br>(急性经口)<br>LD <sub>100</sub> , mg/kg |          |
|-------|--------------------------------------|--------|------|--------|----------------------------------------------|----------|
|       | 敌 鼠                                  |        | 敌鼠钠盐 |        | 敌鼠                                           | 敌鼠<br>钠盐 |
|       | 急性                                   | 慢性     | 急性   | 慢性     |                                              |          |
| 大白鼠   | 1.9~43                               | 0.5×6  |      |        | 猫 14.7                                       | 2.5      |
| 小白鼠   | 100~500                              | 3.16×4 | 78.5 | 0.81×4 | 狗 7.5                                        | 2.5      |
| 黄毛鼠   |                                      | 0.87×4 |      |        | 猪 150.0                                      | 83.2     |
| 高原鼠兔  | 8.7                                  | 3.17×4 |      |        |                                              |          |
| 黑线姬鼠  |                                      |        | 3.76 | 4.2×3  |                                              |          |
| 长爪沙鼠  |                                      |        | 1.0  | 0.1×3  |                                              |          |
| 黄胸鼠   |                                      |        | 49.3 | 0.9×3  |                                              |          |
| 达乌尔黄鼠 |                                      |        | 0.6  |        |                                              |          |

其适口性很好,实验证明鼠在被敌鼠或其钠盐毒死前仍出现在毒饵前进食,投毒后大多数死在 4d 以后,最长为 14d。使用浓度:多次投毒为 0.05%;一次饱和投毒为 0.1%。其合成方法见式(23)。



产品分析采用可见光比色、紫外或高压液相色谱法。

### 2.2.3. 氯鼠酮

氯鼠酮(chlorophacinone, rozol)[3691-35-8](24), 又名氯敌鼠, 2-[2-(4-氯苯基)-2-苯基乙酰基]-1,3-茚满二酮。黄色粉末,熔点 138~140℃,难溶于水,能溶于丙酮、乙醇、乙酸乙酯等,性质稳定。1971年由法国 LIPHA



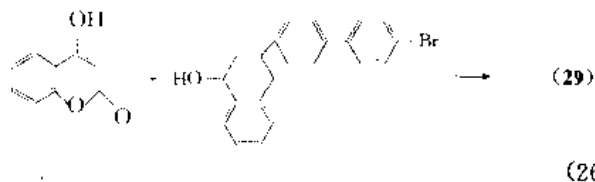
鼠死亡时间多在其摄食毒饵后的 6~12d。使用浓度为 0.005%，可一次投药。实验中未发现二次毒性问题<sup>[12]</sup>。其合成方法与大隆同。

2.2.6.2. 大隆 (brodifacoum, talon, ratak) [56073-10-0] (29), 3-[3-(4'-溴联苯-4-基)-1,2,3,4-四氢萘基]-4-羟基香豆素。是当今世界上最著名的第二代抗凝血杀鼠剂，使用面最广，用量最多。白色粉末，熔点 228~232℃，蒸气压<133μPa(25℃)。溶解度(20℃): <10mg/L 水; 6~20g/L 丙酮; <0.6~6.0mg/L 苯; 3g/L 氯仿。工业品含顺、反两种异构体，二者比例为 (50:50)~(70:30)，其活性与适口性无差异。其对鼠及非靶动物毒性见表 19。

表 19 大隆对鼠及非靶动物毒性

| 鼠种   | LD <sub>50</sub> , mg/kg |          | 非靶动物<br>LD <sub>50</sub> , mg/kg |          |
|------|--------------------------|----------|----------------------------------|----------|
|      | 急性经口                     | 经口累计     |                                  |          |
| 褐家鼠  | 0.22~0.26                |          | 猪                                | 0.5~2.0  |
| 小家鼠  | 0.30~0.63                |          | 兔                                | 0.2      |
| 屋顶鼠  | 0.77                     |          | 狗                                | 0.25~1.0 |
| 豚鼠   | 2.78                     |          | 猫                                | 25.0     |
| 草地田鼠 | 0.72                     |          | 小鸡                               | 4.5      |
| 松鼠   | 0.36                     |          | 野鸭                               | 2.0      |
| 黑线姬鼠 | 0.28                     |          |                                  |          |
| 布氏田鼠 | 0.80                     |          |                                  |          |
| 黄鼠   | 0.4                      |          |                                  |          |
| 大仓鼠  | 0.86                     | 0.125×3d |                                  |          |

每天用 0.03~0.035mg/kg 剂量，5d 足以使抗性大鼠和小鼠死亡 50%。对大鼠经皮 LD<sub>50</sub> 为 10~50mg/kg。大隆对抗性鼠和非抗性鼠都有很高的天效。死亡时间一般在 4~10d，其适口性很好<sup>[13]</sup>。大隆对非靶动物毒性亦很强，大面积现场灭鼠试验中有猫、狗与鸡死亡，使用时需注意安全。使用浓度为 0.002~0.005%，剂型多为颗粒、蜡块毒饵。大隆合成步骤多，路线较长，其产品合成反应见式 (26)<sup>[14]</sup>。

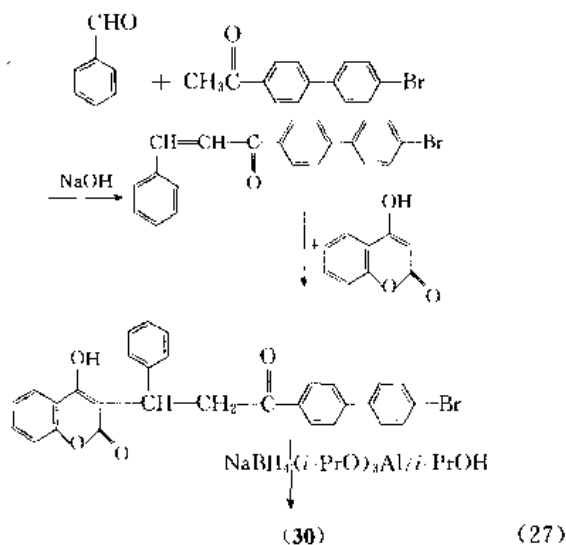


如起始原料中的联苯替代对溴联苯其产品即是鼠得克。

### 2.2.7. 溴敌隆

溴敌隆 (bromadiolone, maki) [28772-56-7] (30), 3-[3-(4'-溴-4-联苯基)-3-羟基-1-苯丙基]-4-羟基香豆素。微黄色粉末，熔点 200~210℃，实际上产品是由两种对映异构体的混合物。20℃下溶解度: 19mg/L 水，

730g/L 二甲基甲酰胺，8.2g/L 乙醇，25g/L 乙酸乙酯，<200℃稳定。溴敌隆是法国 Lipha 公司在 1967 年开发的抗凝剂<sup>[15]</sup>，于 1976 年在法国成为商品杀鼠剂，1978 年在加拿大，1980 年在英国以及在美国和其他国家都得到广泛使用，是目前在世界上仅次于大隆而受欢迎的第二代抗凝血杀鼠剂。对鼠的毒力很强，如 LD<sub>50</sub>: 1.125mg/kg (大白鼠)，1.75mg/kg (小白鼠)，0.99mg/kg (小家鼠)，0.55mg/kg (大家鼠)；对兔的 LD<sub>50</sub> 为 1mg/kg，适口性好<sup>[16]</sup>，在美国和欧洲 30 余城乡进行灭鼠，不论是敏感鼠还是抗性鼠绝大多数灭鼠率>90%。由于其合成成本较大隆低，将来销售地位可能颠倒。其合成方法见式 (27)。



### 2.2.8. 杀它仗

杀它仗 (flocoumafen, stratagen, storm) [90035-08-8] (31), 3-[1,2,3,4-四氢-3-(4-三氟甲基苯氧基)苯基]萘基]-4-羟基香豆素。灰白色粉末，熔点 161~162℃。溶解度: 水中 1.1mg/L；丙酮、醇类、氯仿中 >10g/L。不易形成碱金属盐，而能形成溶解度不大的铵盐，常态下稳定。是壳牌国际化学公司于 1984 年合成而开发成的第二代抗凝血杀鼠剂<sup>[17]</sup>。其对鼠和非靶动物毒性见表 20。

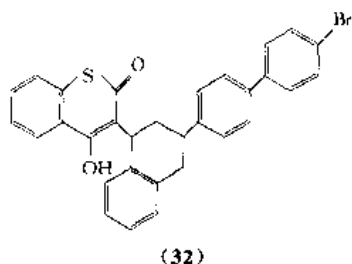
表 20 杀它仗对鼠及非靶动物的毒性

| 对鼠种 (急性经口)<br>LD <sub>50</sub> , mg/kg |           |      |      | 对非靶动物<br>(急性经口)<br>LD <sub>50</sub> , mg/kg |           |
|----------------------------------------|-----------|------|------|---------------------------------------------|-----------|
| 褐家鼠                                    | 0.46~0.56 | 大板肉鼠 | 0.48 | 家兔                                          | 0.7       |
| 抗性褐家鼠                                  | 0.42~0.46 | 棉鼠   | 1.21 | 狗                                           | 0.75~0.25 |
| 屋顶鼠                                    | 1.0~1.8   | 长爪沙鼠 | 0.18 | 猪                                           | 70        |
| 抗性屋顶鼠                                  | 1.4~1.9   | 田鼠   | 0.12 | 母鸡                                          | >100      |
| 小家鼠                                    | 1.3       | 跳鼠   | 0.20 | 鹌鹑                                          | >100      |
| 抗性小家鼠                                  | 5.3       | 豚鼠   | >10  | 鸭                                           | 24~94     |

杀它仗有高生物活性和较好的适口性,可以有很好杀鼠作用,对大鼠的致死时间5~6d,对小鼠的致死时间3~10d。杀它仗的灭鼠速度比其他第二代抗凝剂要快<sup>[18]</sup>。

### 2.2.9. 其他抗凝血药物

2.2.9.1. 硫大隆(difethialone, LM-2219, frappe) [104653-34-1] (32), 3-[(1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(4'-溴联苯-4-基)-1,2,3,4-四氢-1-萘基]-4-羟基-1-苯并噻喃-2-酮。是在4-羟基香豆素结构上用硫原子取代苯并噻喃环上的氧原子。熔点203~227℃。1986年Lipha公司才有作为杀鼠剂的报道<sup>[19]</sup>。



硫大隆对鼠毒性见表21。

表21 硫大隆对鼠及非靶动物的毒性

| 鼠种        | LD <sub>50</sub> , mg/kg |      | 非靶动物 | LD <sub>50</sub><br>mg/kg |
|-----------|--------------------------|------|------|---------------------------|
|           | 雄                        | 雌    |      |                           |
| 褐家鼠(非抗性鼠) | 0.62                     | 0.42 | 猪    | >16                       |
| 褐家鼠(抗性鼠)  | 0.27                     | 0.39 | 野兔   | 0.75                      |
| 屋顶鼠(抗性鼠)  | 0.39                     | 0.36 | 小猪   | 2~3                       |
| 小家鼠(非抗性鼠) | 0.52                     | 0.43 | 鹌鹑   | 0.246                     |
| 小家鼠(抗性鼠)  | 0.46                     | 0.52 |      |                           |

使用浓度0.0025%,致死时间6~13d(屋顶鼠),5~8d(抗性挪威鼠)。现场灭褐家鼠投饵5d后,灭鼠率达96.8%。对猪口服毒力比大隆低。

## 3. 熏蒸剂

### 3.1. 磷化氢

磷化氢(phosphine) [7803-51-2], PH<sub>3</sub>。对动物毒性很强,如对鼠的LC<sub>50</sub>: 0.08~0.8mg/L(大鼠); 0.75mg/L(小鼠)。对人2000ppm在数min内即死亡。最大允许浓度: 美国、加拿大、欧洲0.3ppm; 德国0.1ppm; 英国0.9ppm。磷化氢除对胃和肠道有局部刺激、腐蚀外,可经血液分布到肝、肾、脾等处,1h后遍及全身,主要作用于中枢神经系统、呼吸系统和心血管而致死。磷化氢是由磷化铝[20859-73-8]、磷化锌[1314-84-7]及其他磷化物与酸反应而得。为了防止磷化氢在空气中自燃,反

应时加入碳酸盐。室内灭鼠磷化锌用量为5~10g/m<sup>2</sup>。鼠洞熏蒸灭鼠时用磷化铝、磷化钙与湿土中的水分自然分解出磷化氢杀灭鼠,磷化铝为每洞3~6g; 磷化钙为12~24g。

### 3.2. 氰化氢

氰化氢[74-90-8], HCN, 无色液体,有杏仁味,沸点26℃,熔点-14℃,密度(20℃)0.699g/cm<sup>3</sup>,溶于水、乙醚、乙醇,水溶液为一弱酸,可以生成高熔点的盐。所有氰化物对人均有剧毒,HCN对大鼠的LD<sub>50</sub>为0.4mg/L(330ppm),对小鼠LD<sub>50</sub>为1mg/L。浓度越大则死亡时间越短,如对小鼠其浓度分别为1.2、0.3、0.075mg/L时,LD<sub>50</sub>分别为1.2、5.1、66min。HCN对人剧毒,120~150ppm有生命危险;420ppm人就会立即死亡。HCN能够吸入和经皮肤吸收,CN<sup>-</sup>与细胞色素氧化酶组成络合物抑制细胞呼吸机能而造成窒息。中枢神经首先受害,先兴奋后抑制,最终呼吸麻痹而死。最常用于灭鼠的氰化物: 氰化钙(cyanogas) [529-01-8]; 氰化钠(cymag)是氰化钙和氰化镁的混合物。主要是用于杀灭野鼠(如黄鼠、旱獭等),将药送入鼠洞后用泥将洞口封住,氰化物遇湿气则逐渐分解出HCN杀鼠。氰化物中毒后,解毒则可吸入亚硝酸戊酯或静脉注射亚硝酸戊酯和硫代硫酸钠,也可注射EJYTA的钴盐液并吸入亚硝酸戊酯。

### 3.3. 溴甲烷

溴甲烷(methyl bromide) [74-83-9], CH<sub>3</sub>Br, 无色液体,沸点45℃,凝固点-93℃,有似氯仿气味,密度(20℃)1.732g/cm<sup>3</sup>,在水中溶解度为1.34%,与冰水能形成水合物(CH<sub>3</sub>Br·20H<sub>2</sub>O),能溶于大多数有机溶剂。常态下稳定,无腐蚀性,一般情况下不燃烧,空气中含有13.5~14.5%则有爆炸危险。扩散和渗透性强,散毒亦快,不留残毒和气味。溴甲烷对大鼠急性经口LD<sub>50</sub>为21mg/kg,大鼠在50ppm气氛中6min死亡,兔在30min死亡,人在30~35ppm中毒致死,空气中最大允许浓度为20ppm。中毒机制为吸入后能迅速随血流分布全身,主要侵入神经系统,损害大脑皮质,可引起肝、肾实质性病变及肺水肿。中毒症状为头痛、头晕、精神错乱和抽搐,由呼吸衰竭或循环虚脱而死亡。使用溴甲烷熏仓灭鼠用量为3.5~18kg/1000m<sup>3</sup>,熏蒸6~12h; 熏杀船鼠时用量为178kg/m<sup>3</sup>,20min或8.5g/m<sup>3</sup>熏4h; 也可以用安瓿分装置于鼠洞中灭鼠。

### 3.4. 氯化苦

氯化苦(chloropicrin, nitrochloroform) [76-06-2], Cl<sub>3</sub>CNO<sub>2</sub>, 三氯硝基甲烷。无色或微黄色液体,熔点-64℃,沸点112.4℃,25℃蒸气压为3.7kPa,密度





达 287mg/kg 时, 其睾丸完全退化。对褐家鼠有较大活性。其制法是用环氧氯丙烷水解; 或用丙烯醇氯化、水解而成。

## 5.2. 引诱剂

引诱剂为增加鼠对毒饵的摄食量的辅料。从作用看可分为气味、味道和体外激素 3 类, 有的添加剂兼有前两类作用。有 3 类物质是普遍认可的引诱剂: 植物油、动物脂肪和甜味剂。另外一些物质在一些情况下具有作用, 如味素、食盐、调料(香料)。动物脂肪加入毒饵中, 在存放时易变质腐败使鼠拒食, 在现配现用时还是有引诱作用, 近来有人用海产品(如虾)蚕茧蛹干粉加入毒饵中有一定的效果。

信息素是一种新的研究方向, 在今后防制鼠害将起重要作用。如用发情鼠尿制成的引诱毒饵与对照组相比有明显的招引作用, 这种方法已进行多年, 距实用尚有一段距离。

近年来中国民间发掘的鼠类引诱剂相继投入使用, 虽然在理论上未有多少论述, 而在实际使用上有的对鼠的摄食有一定招引作用, 其主要组成为白酒、味精及中草药提取物。

从鼠身上释放气体中研究气体诱鼠组分已获成功, 诱鼠效果十分明显<sup>[21]</sup>。可以设想如果实用则对防止鼠害将是划时代的进步。

## 5.3. 增效剂

目前杀鼠药物增效剂的使用成功的为数很少, 如考虑抗凝血药物能使动物血液不凝。在使用抗凝血杀鼠剂时加入少量磺胺奎沙林, 去抑制鼠肠道中能产生 VK 的细菌生长, 以提高抗凝血药物的作用。另外使用 VD<sub>2</sub> 和 VD<sub>3</sub> 与杀鼠灵合用可以杀灭抗性鼠。以上这些增效剂尽管有效, 然而有的适口性不好、有的价格太贵, 因而都没有很好地推广。

## 参考文献

- [1] McDonald, D., *International Pestcontrol*, **25** (3), 86 (1983).
- [2] 李东光, 农药, **3** (1~4), (1987).
- [3] US 3281321 (1966), Malz, H., Hermann, R. G. (Bayer AG).
- [4] DE-OS 2409686 (1974), Ware, J. E. et al. (Rohm & Haas).
- [5] Marsh, R. E., Howard, W. E., *Int. Pest Control*, **17** (6), 4~9 (1975).
- [6] US 4187318 (1986), Dreikorn, Barry, A. (Eli Lilly and Company).
- [7a] Spaulding, S. R., Van Lier, R. B. L., Tarrant, M. E., *Acta Zool. Fennica*, **173**, 171~172 (1985).
- [7b] VanLier, R. B. L., Cherry, L. D., *Fundamental und Applied Toxicology*, **11**, 664~672 (1988).
- [8a] EP 41324 (1980), Leftwick, A. P. et al. (May and Baker Ltd.).
- [8b] Row, F. P. et al. *J. Hyg.*, **95** (2), 515~518 (1985).
- [9] Marsh, R. E., Haward, W. E. et al., *J. Wildl. Manage*, **41** (2), 298~301 (1977).
- [10] Singh, K., Ojha, T. P., *Int. Pest Control*, **18** (3), 10 (1976).
- [11] DE-OS 2424806 (1975), Hadler, M. R., Shadbolt, R. S. (Ward, Blenkinsop and Co. Ltd.).
- [12] Hadler, M., *J. Hyg.*, **74**, 441~448 (1975).
- [13] Redfern, R. et al., *J. Hyg.*, **77**, 419~421 (1976).
- [14] Shadbolt, R. S., Woodward, D. R. et al., *J. Chem. Soc., Perkin*, **1** (11), 1190~1195 (1976).
- [15] FR 96651 (1967), (Lyonnaise Industrielle, Pharmaceutique, LIPHA).
- [16] Marsh, R. E. et al., *Pest Control*, **48** (8), 22~26 (1980).
- [17] Lund, M., "Thirteenth Vertebrate Pest Conference", pp. 53~58, University of California, Monterey, California, 1988.
- [18] Rowe, F. P., Bradfield, A., Swinney, T., *J. Hyg. Comb.*, **95**, 623~627 (1985).
- [19] Lechevin, J. C., Poche, R. M., 同[17], pp. 59~63; "Ullmann", 5th ed., vol. A23, p. 218, 1993.
- [20] 原田豊秋, 食糧研究所研究報告, (第17號), 55~62 (1963).
- [21] Galef, B. G. et al., *Physiology & Behavior*, **42**, 119~124 (1988).

## 基本参考文献

1. Worthing, C. R., Walker, S. B., "The Pesticide Manual", 7th ed., the British Crop Protection Council, Suffolk, 1983.
2. Thomson, W. T., "Agricultural Chemicals - Book II - Miscellaneous Chemicals", Thomson Publication, Fresno, 1984.
3. 汪诚信, 《药物灭鼠》, 北京科学技术出版社, 北京, 1986年。
4. 宮沢長次郎, 上野雅子, "最新農薬データブック", ソフトサイエンス社, 東京, 1982.
5. Meehan, A. P., "Rats and Mice, Their Biology and Control", Rentokil Ltd. First Published, London, 1984.

shailantu

晒 蓝 图 Blue Printing 见复印。

shanlichun

山 梨 醇 Sorbitol 见醇。

shanlisuan

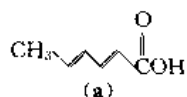
## 山梨酸 Sorbic Acid

吴季洪 上海化学试剂一厂

|                     |     |                    |     |
|---------------------|-----|--------------------|-----|
| 1. 概述               | 951 | 7.5. 安全性           | 957 |
| 2. 物理性质             | 952 | 8. 抗微生物的作用         | 958 |
| 3. 化学性质             | 953 | 8.1. 食品的腐败及其制约因素   | 958 |
| 3.1. 共轭双键反应         | 953 | 8.2. 山梨酸的抗菌作用      | 958 |
| 3.2. 羧酸反应           | 954 | 8.3. pH对山梨酸防腐作用的影响 | 959 |
| 4. 合成及生产方法          | 954 | 8.4. 协同效应          | 959 |
| 4.1. 丙二酸与巴豆醛缩合法     | 954 | 9. 用途              | 959 |
| 4.2. 丙酮与巴豆醛缩合法      | 954 | 9.1. 脂肪产品          | 960 |
| 4.3. 山梨醛氧化法         | 954 | 9.2. 酪制品           | 960 |
| 4.4. 丁二烯路线          | 954 | 9.3. 肉制品           | 960 |
| 4.5. 乙烯酮路线          | 955 | 9.4. 鱼制品           | 960 |
| 4.5.1. 乙烯酮的制备       | 955 | 9.5. 蔬菜制品          | 960 |
| 4.5.2. 乙烯酮与巴豆醛的加成反应 | 955 | 9.6. 水果制品          | 961 |
| 4.5.3. 聚酯的水解        | 955 | 9.7. 饮料            | 961 |
| 4.5.4. 精制           | 956 | 9.8. 焙烤制品          | 961 |
| 5. 产品规格及分析测试方法      | 956 | 9.9. 糖果制品          | 961 |
| 5.1. 规格             | 956 | 9.10. 其他           | 961 |
| 5.2. 分析测试方法         | 956 | 9.10.1. 动物食品       | 961 |
| 6. 经济概况             | 956 | 9.10.2. 动物饲料       | 961 |
| 7. 毒性和安全            | 957 | 9.10.3. 化妆品        | 961 |
| 7.1. 急性毒性           | 957 | 9.10.4. 蚕病防治       | 961 |
| 7.2. 亚慢性毒性试验        | 957 | 9.10.5. 包装材料的抑菌    | 961 |
| 7.3. 慢性毒性试验         | 957 | 参考文献               | 962 |
| 7.4. 生化特性           | 957 |                    |     |

## 1. 概述

山梨酸 (sorbic acid) [110-44-1] (a)<sup>[1]</sup>, 别名清凉茶酸、花椒酸, 学名反, 反-2, 4-己二烯酸 (*trans trans*-2, 4-hexadienoic acid), 为反-反式不饱和脂肪酸。分子式  $C_6H_8O_2$ , 分子量 112.13。



1859年德国化学家 A. W. Hofmann 首先从未成熟的山梨果中蒸馏出的油经水解分离而得<sup>[2]</sup>。1900年 O. Doebner 第一个完成人工合成<sup>[3]</sup>。1939年德国 E. Nüller<sup>[4]</sup>及美国 C. M. Gooding<sup>[5]</sup>先后发现山梨酸能有效地抑制霉菌、酵母和细菌的生长, 具有抗菌及防腐作用。1945年开始工业化生产, 用作食品防腐剂。40年代不少研究证明, 山梨酸在生理上具有很高的安全性, 使山梨酸及其盐类作为食品及其他物质的防腐剂在世界范围内推广<sup>[6]</sup>。50~60年代着重研究山梨酸的抑菌机理, 以扩大

其应用范围<sup>[7]</sup>。70 年代对山梨酸及其盐作为肉食品的抗肉毒菌毒素剂做了大量研究工作,尤其在复合使用时可减少亚硝酸钠的用量,相应地减少亚硝胺的生成,引起了人们的兴趣<sup>[7~9]</sup>。自 1945 年 C. M. Gooding 发表山梨酸作为防腐剂的第一篇美国专利以来,不到 30 年时间有 3000 多篇有关山梨酸及其盐的研究报告以 20 多种文字发表<sup>[6]</sup>。其应用范围不断扩大,已在国际上广泛应用于各类食品,正在逐步取代苯甲酸及苯甲酸钠。世界各国使用山梨酸情况见表 1。

表 1 世界各国使用山梨酸情况<sup>[10]</sup>

| 应用范围    | 澳大利亚 | 比利时 | 加拿大 | 丹麦 | 芬兰 | 法国 | 德国 | 爱尔兰 | 以色列 | 意大利 | 日本 | 挪威 | 瑞典 | 瑞士 | 美国 | 中国 |
|---------|------|-----|-----|----|----|----|----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|
| 面包      | ✓    | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓   | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  |
| 焙烘类食品   | ✓    | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓   | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  |
| 干酪类食品   | ✓    | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓   | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  |
| 腌菜      | ✓    | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓   | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  |
| 干果      | ✓    | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓   | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  |
| 果酱、酱果   | ✓    | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓   | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  |
| 水果汁     | ✓    | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓   | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  |
| 肉类食品    | ✓    | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓   | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  |
| 腌鱼      | ✓    | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓   | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  |
| 水生贝壳类动物 | ✓    | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓   | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  |
| 鱼卵      | ✓    | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓   | ✓   | ✓   | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  | ✓  |

2. 物理性质

山梨酸为无色针状结晶或白色结晶性粉末,具有极微的刺激性酸味。山梨酸钾 (potassium sorbate) [24634-61-5] 为白色鳞片状结晶或结晶性粉末,几乎无臭,有吸湿性。山梨酸及其钾盐的物理性质见表 2。

表 2 山梨酸及山梨酸钾的物理性质<sup>[11]</sup>

| 物理性质                                  | 山梨酸                   | 山梨酸钾    |
|---------------------------------------|-----------------------|---------|
| 分子量                                   | 112.13                | 150.22  |
| 熔点,℃                                  | 134.5                 | 270(分解) |
| 沸点(在 101.3kPa),℃                      | 228                   |         |
| 密度,g/cm <sup>3</sup>                  |                       |         |
| 19℃                                   | 1.204                 |         |
| 20℃                                   |                       | 1.363   |
| 闪点,℃                                  | 126~130               |         |
| 离解常数(25℃),mol/L                       | $1.73 \times 10^{-5}$ |         |
| $pK_a^{25}(\text{H}_2\text{O})$       | 4.76                  |         |
| $pK_a^{25}[50\%(\text{重量})\text{乙醇}]$ | 4.62                  |         |
| $pK_a(0.1\text{mol/L NaCl})$          | 4.51                  |         |
| 二聚物的离解常数( $\text{CCl}_4$ ) $K^{25}$   | $1.96 \times 10^{-4}$ |         |
| mol/L                                 |                       |         |
| 比热容,J/(g·K)                           | 1.84                  |         |
| 熔融潜热,kJ/mol                           | 13.6                  |         |

续表

| 物理性质       | 山梨酸  | 山梨酸钾 |
|------------|------|------|
| 燃烧热,kJ/mol | 3107 |      |
| 中和热,kJ/mol | 6.07 |      |
| 蒸气压,kPa    |      |      |
| 130℃       | 1.3  |      |
| 150℃       | 3.7  |      |
| 170℃       | 9.3  |      |

山梨酸及山梨酸钾在空气中长期存放易被氧化变色,应在 40℃以下密封存放。山梨酸钾的稳定性见表 3。

表 3 山梨酸钾在室内存放时的分解度,%<sup>[12]</sup>

| 容器情况 | 存放 1 个月 | 存放 2 个月 | 存放 3 个月 | 存放 6 个月 |
|------|---------|---------|---------|---------|
| 开放容器 | 0       | 0.8     | 1.7     | 4.6     |
| 密封容器 | 0       | 0       | 0       | 0.6     |

山梨酸和山梨酸钾在各种溶剂中的溶解度见表 4。由于山梨酸分子中的共轭双键,尤其和自由基引发剂或氧化剂混合时,使其粉末具有爆炸性危险,其最小爆炸极限为 0.02g/L 空气<sup>[12]</sup>。

表 4 山梨酸及山梨酸钾的溶解度<sup>[13~16]</sup>

| 溶 剂  | 温 度<br>℃ | 溶解度, g/100g 溶剂 |       |
|------|----------|----------------|-------|
|      |          | 山梨酸            | 山梨酸钾  |
| 水    | 0        | 0.14           |       |
|      | 20       | 0.15           | 58.2  |
|      | 40       | 0.34           |       |
|      | 50       | 0.55           | 61.00 |
|      | 60       | 0.72           |       |
|      | 80       | 1.6            |       |
|      | 100      | 3.9            | 64.00 |
| pH 值 |          |                |       |
|      | 4.25     | 20             | 0.33  |
|      | 6.25     | 20             | 3.1   |
|      | 7.25     | 20             | 12.0  |
| 冰乙酸  | 23       | 11.5           |       |
| 丙酮   | 20       | 9.2            | 0.10  |
| 苯    |          | 2.3            | <0.01 |
| 丁醇   | 25       | 11.3           |       |
| 四氯化碳 | 20       | 1.3            | <0.01 |
| 环己烷  | 20       | 0.28           |       |
| 乙醇   |          |                |       |
| 无水   | 20       | 12.9           | 2.0   |
| 5%   | 20       | 0.16           | 57.4  |
| 60%  | 20       | 6.4            |       |
| 乙醚   | 20       | 5.0            | 0.1   |

续表

| 溶 剂      | 温 度<br>℃ | 溶解度, g/100g 溶剂 |      |
|----------|----------|----------------|------|
|          |          | 山梨酸            | 山梨酸钾 |
| 甘油       | 20       | 0.31           | 0.2  |
| 异丙醇      | 20       | 12.9           |      |
| 甲醇       |          |                |      |
| 无水       | 20       | 12.9           | 16   |
| 50% (重量) | 20       | 1.6            |      |
| 玉米胚芽油    | 20       | 0.7            | 0.01 |
|          | 50       | 2.00           | 0.03 |
| 大豆油      | 20       | 0.52           |      |
| 丙二醇      | 20       | 0.20           | 55.0 |
|          | 50       | 0.50           | 48.0 |
|          | 100      | 5.50           | 20.0 |
| 氯化钠      |          |                |      |
| 5% (重量)  |          | 0.11           | 47.0 |
| 10% (重量) |          | 0.07           | 34.0 |
| 15% (重量) | 20       | 0.038          | 15.0 |
| 蔗糖       |          |                |      |
| 10%      |          | 0.15           | 58.0 |
| 40%      |          | 0.10           | 45.0 |
| 60%      |          | 0.08           | 28.0 |

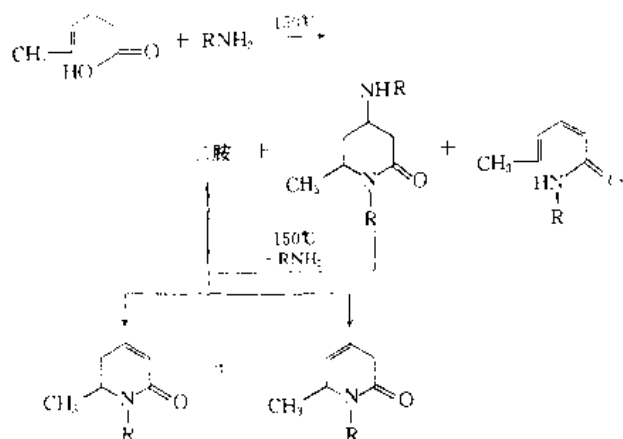
### 3. 化学性质

山梨酸的分子结构中具有共轭双键和羧基, 决定其下列化学性质。

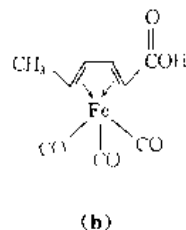
#### 3.1. 共轭双键反应

山梨酸的溴化速度比其他烯酸快<sup>[17]</sup>, 在二硫化碳中和 1mol 溴反应生成二溴己烯酸, 熔点 94~95℃<sup>[18]</sup>, 在水相或二硫化碳中和 2mol 溴反应生成  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -四溴己酸<sup>[19]</sup>, 在冰乙酸中和 ICl 反应生成 4-氯-5-碘-2-己烯酸<sup>[20]</sup>, 和 HCl 反应主要生成 5-氯-3-己烯酸<sup>[21]</sup>。

山梨酸和在 0℃ 时饱和氨水加热至 150℃ 生成二氨基己酸<sup>[22]</sup>。和有机胺在高温受压下反应生成脱氢 2-嘧啶酮的混合物<sup>[23]</sup>。



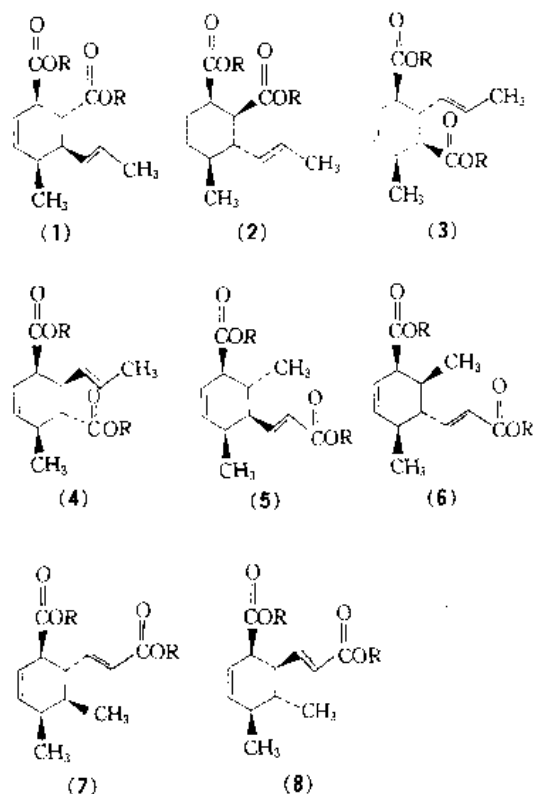
山梨酸和三羰基铁反应, 生成黄色络合物 (b), 其熔点为 198℃<sup>[24]</sup>。在其他 2 价或 3 价的金属存在下会产生类似的配位反应。



山梨酸的乙酸或碱溶液在以镍黑或铂黑为阴极经电解还原生成己酸和少量 2-己烯酸、3-己烯酸及 4-己烯酸<sup>[25]</sup>。在乙醇溶液中以 PtO<sub>2</sub> 为催化剂, 用氢还原得到类似的产物<sup>[26]</sup>。

山梨酸在氧气或过氧化物存在下会被迅速氧化, 远离羧基的双键先被氧化<sup>[27]</sup>, 进一步氧化生成乙醛、乙酸、富马醛、富马酸及聚合物。

山梨酸和许多二烯亲合物产生狄尔斯-阿德尔反应 (Diels-Alder reaction), 并能进行自行二聚。二聚反应导致生成 8 种狄尔斯-阿德尔结构的异构体<sup>[28]</sup>。



山梨酸酯二聚化合物

山梨酸在自由基的催化作用下能产生聚合反应, 所生成的共聚物 (c) 有高的分子量及线型结构, 留下的双键



#### 4.5. 乙烯酮路线

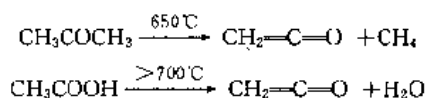
自乙烯酮与巴豆醛在三氟化硼催化剂存在下反应制备山梨酸以来<sup>[46,47]</sup>,通过不断改进,由于技术先进、收率高,是目前国际上都采用的工业化生产方法。美国孟山都公司、德国赫斯特公司、日本大赛路 and 合成化学工业公司等均采用此工艺。该工艺主要由4个工序组成,包括:①乙烯酮的制备;②乙烯酮和巴豆醛的加成反应,生成聚酯;③聚酯分解生成山梨酸;④山梨酸的精制。其工艺示意图见图1。

#### 4.5.1. 乙烯酮的制备

乙烯酮(ketene) [463-51-4], 分子式  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ,  
分子量 42.04。

乙烯酮是无色气体，有剧毒，其毒性类似光气，熔点 $-150^{\circ}\text{C}$ ，沸点 $-56^{\circ}\text{C}$ 。分子内具有高度活性的羰基基团，是良好的乙酰化剂。与醋酸反应生成醋酐，与醛反应生成内酯，可自身聚合生成双乙烯酮。

乙烯酮可由丙酮或醋酸热解而得。



由于用丙酮热解制备的乙烯酮含量较低, 丙酮价格较高, 故目前主要采用醋酸热解法。

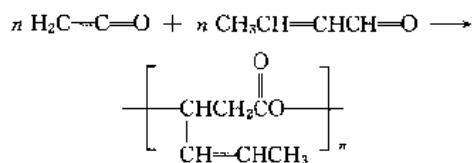
醋酸的热解工艺<sup>[48,49]</sup>是将含有 0.3% 的磷酸三乙酯作为催化剂的醋酸蒸气在 730℃ 时热解[可用 800℃ 气体以 15.2kPa(0.15atm)逆流加热],生成的气体用  $1\text{gNH}_3/$

kg (气体) 使催化剂转变成磷酸铵而终止催化作用, 立刻冷至 120℃ 左右, 再逐级冷至 -10~-30℃, 使水、醋酐及未转化的醋酸等气体被冷凝而除去, 可得到纯度为 92% 的乙烯酮, 并含有甲烷、一氧化碳、二氧化碳、氢气等气体。转化率可达到 78%, 收率为 93.2%。

乙烯酮的制备要控制好裂解温度、投料量和真空度等工艺条件,以达到最佳裂解状态。既要防止过度裂解使管壁很快结炭,又要防止裂解不充分使醋酸转化率不高。乙烯酮的精制一般用深度冷冻方法<sup>[50]</sup>。

#### 4.5.2. 乙烯酮与巴豆醛的加成反应

乙烯酮与巴豆醛在催化剂作用下进行加成反应生成聚烯 4,5- $\beta$  内酯 (简称聚酯)。



用于该反应的催化剂有锌、铜、钴等金属及金属氧化物<sup>[51-54]</sup>，2价过渡金属的羧酸盐如异丁酸锌<sup>[55]</sup>、异戊酸锌等<sup>[56,57]</sup>、脂肪酸锌<sup>[58]</sup>、其他有机酸锌<sup>[59,60]</sup>、乙酰丙酮复盐<sup>[61,62]</sup>、钛酸正丁酯等<sup>[63,64]</sup>。

过量的巴豆醛或碳水化合物及其衍生物作为溶剂以生成分子量为 1000~5000 的聚酯<sup>[65~66]</sup>。

#### 4.5.3. 聚酯的水解

聚酯水解生成的己二烯酸有顺-顺、顺-反、反-顺和

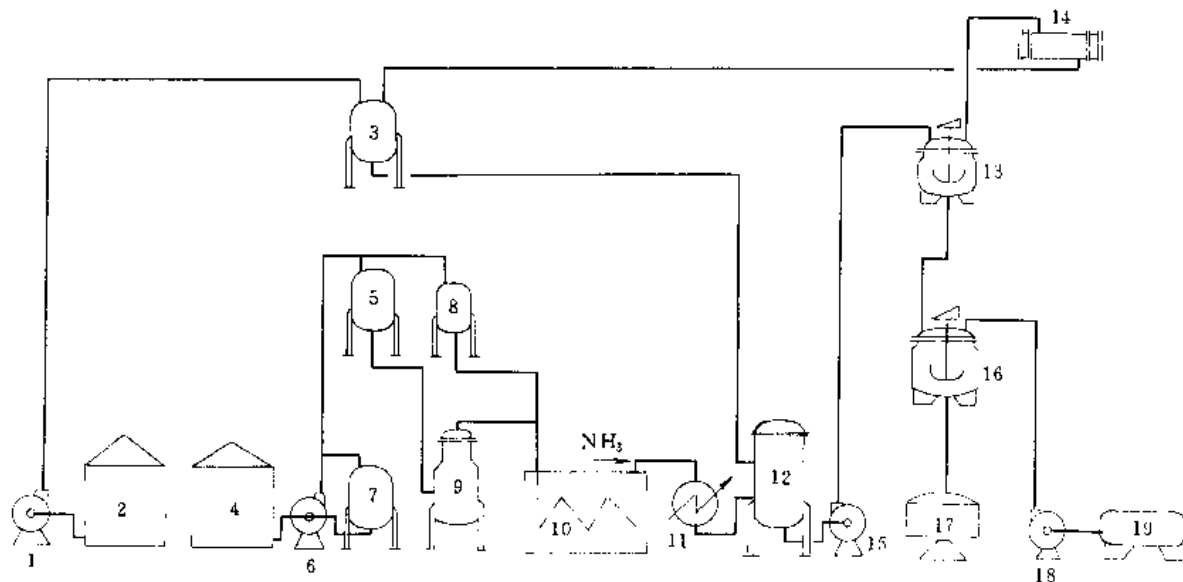


图 1 乙烯酮路线生产山梨酸流程简图

1—巴豆醛泵；2—巴豆醛原料槽；3—巴豆醛高位槽；4—醋酸原料槽；5—醋酸高位槽；6—醋酸泵；  
7—醋酸配料槽；8—催化剂槽；9—醋酸蒸发锅；10—裂解炉；11—冷却器；12—吸收反应器；13—巴豆醛回收釜；  
14—冷凝器；15—反应液泵；16—水解釜；17—离心机；18—盐酸泵；19—盐酸槽



反-反 4 种异构体。其中只有反-反式才是山梨酸。其他 3 种异构体的熔点比山梨酸低,呈油状物,易氧化。这些异构体的生成既降低了山梨酸的收率,又影响其质量。

水解可以用碱性水解<sup>[69,70]</sup>,也可以用酸性水解<sup>[71~74]</sup>或热解<sup>[75,76]</sup>。70 年代联邦德国赫斯特公司开发了催化水解工艺,一般用氯化钼及三苯基膦作为催化剂<sup>[77~80]</sup>。日本大赛路公司发表了在尿素及硫脲存在下进行水解的工艺<sup>[81]</sup>。应用催化剂进行水解时可使 90% 以上的顺式异构体转变成山梨酸。

#### 4.5.4. 精制

山梨酸的精制一般采用水重结晶法。根据德国专利报道<sup>[82]</sup>,将含有 0.25% HCl、含量为 82.5% 的粗制品用 98℃ 热水以连续重结晶法精制,收率可达到 97.3%,稀回收液可用逆和渗透膜回收山梨酸<sup>[83]</sup>。80 年代以来有较多专利报道用沸程相近的润滑油等石油制品共蒸馏的连续精制的工艺。精制的收率可达到 98.8%<sup>[84~87]</sup>。

### 5. 产品规格及分析测试方法

#### 5.1. 规格

山梨酸及山梨酸钾是全世界公认的食品添加剂。联

合国粮农组织 (FAO)、联合国世界卫生组织 (WHO)、美国食用化学品法典 (FCC)、日本食品添加剂公定书及中国国家标准 (GB) 均订有质量标准,其具体指标见表 5 及表 6。

#### 5.2. 分析测试方法

山梨酸含量的测定有化学分析法和仪器分析法两种。化分法<sup>[94,95]</sup>一般采用溴滴定法或硫代巴比妥酸法。仪分法可在 260nm 处用分光光度法测定其吸光度<sup>[86]</sup>。如食物的底物中含有干扰物质,需先用适当溶剂抽提<sup>[97,98]</sup>,然后用分光光度法<sup>[99]</sup>或热导气相色谱<sup>[98,100]</sup>或用有紫外线检测器的高压液相色谱法测定<sup>[101,102]</sup>。其中以高压液相色谱法操作简便,对各种底物的正确度高。

### 6. 经济概况

山梨酸商品主要为山梨酸及山梨酸钾。据文献<sup>[135,136]</sup>报道,全世界山梨酸及山梨酸钾的生产能力为 23640~24090t,其中 4 家日本公司 Daicel (大赛路)、Nippon Gohsei (日本合成化学)、Chisso (窒素) 和 Ueno (上野) 精细化工厂的生产量为 12000t/a,德国 Hoechst 公司的生产量为 7000t/a, Hoechst 公司在法兰克福 (Frankfurt) 的工厂是欧洲山梨酸生产量最大的工厂,并

表 5 山梨酸的质量标准<sup>[89]</sup>

| 指 标                         | GB 1905—80 | FAO/WHO (1977) | FCC (1981) | 日本 (五版) <sup>[90]</sup>              |
|-----------------------------|------------|----------------|------------|--------------------------------------|
| 含量(以无水物计),%                 | ≥98.5      | ≥99.0          | 99.0~101.0 | ≥99.0                                |
| 熔点,℃                        | 132~135    |                | 132~135    | 132~135                              |
| 硫酸盐(以 SO <sub>4</sub> 计),%≤ | 0.1        |                |            | 0.048                                |
| 氯化物(以 Cl 计),%≤              |            |                |            | 0.014                                |
| 澄清度                         |            |                |            | 合格                                   |
| 重金属(以 Pb 计)≤                | 0.001%     | 10mg/kg        | 10ppm      | 10μg/g                               |
| 砷(以 As 计)≤                  | 0.0002%    | 3mg/kg         | 3ppm       | 4μg/g                                |
|                             |            |                |            | (以 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 计) |
| 灼烧残渣,%≤                     | 0.1        | 0.2            | 0.2        | 0.2                                  |
| 水分,%≤                       |            | 0.5            | 0.5        | 0.5                                  |
| 醛类(以甲醛计),%≤                 |            | 0.1            |            |                                      |

表 6 山梨酸钾的质量标准

| 指 标                         | 中国企标       | FAO/WHO (1977) <sup>[91]</sup> | FCC (1981) <sup>[92]</sup> | 日本 (五版) <sup>[93]</sup> |
|-----------------------------|------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 含量(干燥计),%                   | 98.0~101.0 | 98.0~102.0                     | 98.0~101.0                 | 98.0~102.0              |
| 澄清度                         |            |                                |                            | 合格                      |
| 干燥失重,%≤                     | 1.0        | 1.0                            | 1.0                        | 1.0                     |
| 酸度(以山梨酸计),%≤                | 1.0        | 0.1                            | 1                          | 合格                      |
| 碱度(以碳酸钾计),%≤                | 1.0        | 0.1                            | 1                          | 合格                      |
| 砷(以 As 计)≤                  | 0.0003%    | 3mg/kg                         | 3ppm                       | 4μg/g                   |
| 重金属(以 Pb 计)≤                | 0.001%     | 10mg/kg                        | 10ppm                      | 10μg/g                  |
| 醛类(以甲醛计),%≤                 |            | 0.1                            |                            |                         |
| 氯化物(以 Cl 计),%≤              |            |                                |                            | 0.018                   |
| 硫酸盐(以 SO <sub>4</sub> 计),%≤ |            |                                |                            | 0.038                   |

准备到1996年再扩大产量5000t/a,使年产量达到12000t/a,美国Eastman(伊士曼)公司的生产能力为5000~5900t/a,此外丹麦的Cheminova公司也有一定的生产量。由于用于焙烤食品及干酪制品用量显著增加,山梨酸及山梨酸钾的年耗用量为20455~21364t,并以4%的年增长率递增,目前产略大于销。美国是山梨酸及山梨酸钾耗用量最大的国家,年耗用量为11364t,占全世界耗用量的52.4%。美国耗用量中60%依靠进口,主要来自4家日本公司和德国的Hoechst公司,丹麦的Cheminova公司也有一定的供应量。日本年使用量约2500t。1993年7月山梨酸美国市场价格为100磅桶装为3.45~3.75美元/lb(7.59~8.25美元/kg),其幅度随数量等因素而变,山梨酸钾为3.45~3.75美元/lb(7.59~8.25美元/kg)。

中国山梨酸及山梨酸钾的生产能力有较大的增长,广西南宁第二化工厂年产1000t的生产装置已试车成功,估计全国生产能力已接近2000t/a。

年产5000t规模的设备费为16亿日元。其原料、动力、消耗见表7。

表7 山梨酸的原料、动力消耗及成本表<sup>[88]</sup>

| 项 目 | 收率 %                  | 消耗定额 t/t | 单价 日元/kg | 成本 日元/kg | 占成本比例, % |
|-----|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| 原料费 | 乙醛                    | 85       | 0.98     | 175      | 172      |
|     | 冰乙酸                   | 85       | 0.67     | 215      | 144      |
|     | 小计                    |          |          | 316~315  | 59       |
| 动力费 | 水, m <sup>3</sup> /kg |          |          | 60       | 11       |
|     | 电, kW·h/kg            |          |          |          |          |
|     | 汽, kg/kg              |          |          |          |          |
| 固定费 |                       |          |          | 150      | 30       |
| 总成本 |                       |          |          | 535      | 100      |
| 附加费 |                       |          |          | 280      |          |
| 出厂价 |                       |          |          | 815      |          |

## 7. 毒性和安全

### 7.1. 急性毒性

山梨酸的半数致死量LD<sub>50</sub>(大白鼠、口服)为10.5±1.96g/kg<sup>[103]</sup>,也有报道为7.4g/kg<sup>[104]</sup>及8.7g/kg<sup>[105]</sup>。山梨酸钠的LD<sub>50</sub>为5.94g/kg<sup>[103]</sup>及7.16g/kg<sup>[104]</sup>。山梨酸钾的LD<sub>50</sub>为5.86g/kg<sup>[103]</sup>。作为比较,普通食盐

(NaCl)的LD<sub>50</sub>为5g/kg,由此可见山梨酸及其盐类的毒性之低。山梨酸能刺激粘膜,仅对少数有高度敏感的人接触皮肤时有刺激作用。

### 7.2. 亚慢性毒性试验

用10%山梨酸喂大白鼠42天未发现损害现象<sup>[106]</sup>。用同样高浓度的山梨酸喂大白鼠超过120天导致肝脏增大,动物的再生形态保持正常<sup>[107]</sup>。在大白鼠及狗的饲料中加入5%山梨酸,喂90天后未发现损害,即使在饲料中加入8%山梨酸,相当于5g/kg,仅导致肝脏重量稍有增加,并无生理组织上的变化<sup>[108]</sup>。大量实验证实上述结果,偶然发现肝脏重量增加是由于山梨酸在生理代谢中会放出热量,导致营养过多的官能性肥大<sup>[108]</sup>。

通过致癌性研究,确认山梨酸及其盐类不会诱发癌症。

### 7.3. 慢性毒性试验

对一群大白鼠终生喂以含有5%山梨酸的饲料,未发现有任何损害的迹象,其第二代也保持正常,在雄性大白鼠中甚至有暂时性的体重加速和生命周期延长的现象。这可能由于山梨酸在代谢过程中能提供更多的热能所致<sup>[108]</sup>。在大白鼠和小白鼠中喂以40~90mg/kg的山梨酸超过17~18个月,未产生不良效果<sup>[109]</sup>。对大白鼠喂以含有1.5%山梨酸的饲料超过2年,和不喂含有山梨酸饲料的大白鼠相比,在生长、血液及12种内脏器官的检查均未发现不正常现象。甚至喂以含有10%山梨酸的饲料2年后也仅发现体重增加稍有减退,肝脏、肾脏和甲状腺略有增大<sup>[110]</sup>。

山梨酸及山梨酸钾均无致癌作用<sup>[111]</sup>。

### 7.4. 生化特性

山梨酸的生理代谢作用和其他脂肪酸一样,最后生成二氧化碳和水<sup>[108,112]</sup>。并释放出27.6kJ/g(6.6kcal/g)的热量,其中50%可在生化反应上利用。山梨酸在人和动物体内代谢降解的程序见表8<sup>[108,113]</sup>。

### 7.5. 安全性

山梨酸及其盐类是对人体无害的防腐剂。FAO/WHO联合食品添加剂委员会将山梨酸列入A类,即毒理学资料清楚,属安全类,可以使用的食品添加剂。FDA评定山梨酸为公认安全(GRAS)<sup>[114]</sup>的添加剂。WHO制订山梨酸的人体每日允许摄入量(ADI)为25mg/kg<sup>[115]</sup>,最大无作用量(MNL)为2500mg/kg。世界各国已广泛用作安全、高效的防腐剂。1953年美国正式批准山梨酸作为食品防腐剂,日本于1955年在食品卫生法中规定作为食品添加剂。中国在1975年确认为食品添加剂。

表 8 山梨酸在人及动物体内的代谢降解程序

|                                                                                                                            |                                                                                                                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$<br>-H <sub>2</sub> O $\downarrow$ 烯酰水合酶的水合作用             | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$<br>+H <sub>2</sub> O $\downarrow$ 烯酰水合酶的水合作用                                       |
| $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$<br>-2H <sup>+</sup> $\downarrow$ $\beta$ -酮基水化酶的脱氢作用 | $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$<br>-2H <sup>+</sup> $\downarrow$ $\beta$ -酮基水化酶的脱氢作用                                                               |
| $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$<br>+2O <sub>2</sub> $\downarrow$ $\beta$ -酮基硫解酶的氧化作用   | $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$<br>+2O <sub>2</sub> $\downarrow$ $\beta$ -酮基硫解酶的氧化作用<br>$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |

## 8. 抗微生物的作用

### 8.1. 食品的腐败及其制约因素

食品的腐败是由于存在于食品中微生物的增殖。各种类型微生物的增殖与食品成分的关系及食品腐败后的现象见图 2。

微生物的增殖受到下列因素的制约。

(1) 温度 微生物能增殖的温度范围各不相同。霉、酵母增殖的合适温度在 25~30℃，能生存的温度范围是 5~40℃。细菌随菌种的不同有明显的差别，可分成低温细菌(合适温度为 15~20℃，生存范围为 0~30℃)、中温细菌(合适温度为 30~40℃，生存范围为 10~45℃)及高温细菌(合适温度为 50~60℃，生存范围为 25~70℃)。在一般情况下，微生物在高于生存温度 10~15℃ 时，其营养细胞会死亡，但孢子形成菌的孢子中有不少菌株需在 100℃ 加热 10min 才会死亡。微生物的耐热性在中性附近最强，偏离中性，尤其在酸性溶液中其耐热性会大幅度下降。

(2) 水分活度 (water activity)<sup>[15]</sup> 微生物生存时需要游离水而不是结合水，游离水的高低用水分活性  $A_w$

来表示： $A_w = p/p_0$ ，其中  $p$  代表食品的蒸气压， $p_0$  代表纯水的蒸气压。

一般情况下，霉所需  $A_w$  在 0.80 以上，普通酵母在 0.88~0.94，细菌大多在 0.94~0.99 以上。

(3) pH 值 微生物的生存与介质的 pH 值有很大关系。在一般情况下，霉及酵母在 pH 6.0 左右最易繁殖，但也有耐酸的霉和酵母，在 pH 2.0 以下也可生存。大部分细菌生长最合适的 pH 在 7~8 之间。除生酸菌外，大部分细菌在 pH 4.5~5.0 以下便不能生存。

(4) 氧气 微生物随不同类别对氧气的需要有所不同。需在嗜气条件下增殖者有霉、酵母及一般细菌，需在厌气条件下增殖者有梭菌属，在嗜气及厌气条件下均能增殖者有乳酸菌等。

(5) 营养源 微生物如缺少营养源，其生命周期便无法开始。微生物所需的营养源主要有氮源和碳源。霉、酵母及乳酸菌能通过分解碳水化合物取得碳源，而细菌尤其是格兰氏阴性菌可利用分解蛋白质来取得氮源。

### 8.2. 山梨酸的抗菌作用

山梨酸的抑菌作用在于能抑制微生物细胞中各种酶的催化作用。山梨酸分子中的不饱和双键能和酶分子中

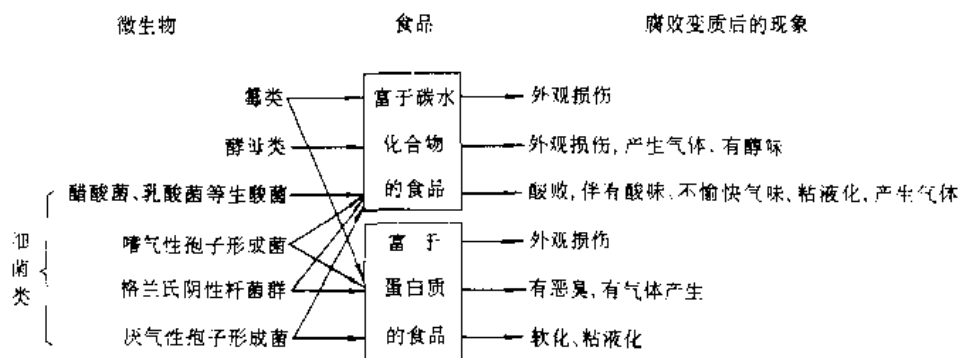


图 2 微生物增殖与食品成分的关系及食品腐败现象

的 SH 基团形成共价键,使 SH 基团失去活力<sup>[117]</sup>,从而破坏微生物体内许多酶系统,如对糖类有代谢作用的烯醇酶(enolase)<sup>[118]</sup>及乳酸脱氢酶(LDH)等<sup>[119]</sup>,可以达到抑制微生物的繁殖,起到防腐作用。山梨酸的作用主要是抑制酵母和霉及需氧性细菌,对嫌氧性芽胞形成菌与嗜酸乳杆菌的效果很差。山梨酸的抗微生物作用主要是阻止微生物的繁殖,并不是杀菌作用。有些微生物反能分解山梨酸,如曲霉(*Aspergillus*)在碱性中能分解山梨酸生成甲基酮<sup>[120]</sup>,娄地青霉(*Pen. roqueforti*)能分解山梨酸生成 1,3-戊二烯<sup>[121]</sup>,少数乳酸菌能使山梨酸还原成己二烯醇,它能和乙醇反应生成 1-乙氧基-2,4-己二烯及 2-乙氧基-3,5-己二烯<sup>[122,123]</sup>,后者有很强花香味,通常是酒中用山梨酸不当而产生异味的原因。因此用山梨酸作为防腐剂时对加工食品的新鲜度和制作场所的清洁度是非常重要的。

### 8.3. pH 对山梨酸防腐作用的影响

山梨酸为酸型防腐剂,其抑菌作用发生在细胞内部。只有未离解的酸才能渗透过细胞壁,进入细胞内部起到抑菌作用。从表 9 中可看出酸的离解程度主要取决于 pH 值。

pH 值愈高,未离解山梨酸的量愈少,所以山梨酸的抗菌作用随食品基质 pH 值的降低而增加。虽然山梨酸在 pH 值低时抗菌作用强,但在 pH 值高达 6.0~6.5 时仍有抑菌作用。而丙酸盐在 pH 超过 5.0~5.5,苯甲酸盐在 pH 超过 4.0~4.5 时已无抗菌能力。这说明使用山梨酸盐比丙酸盐和苯甲酸盐允许食品基质有较宽的 pH 范围。

### 8.4. 协同效应<sup>[126]</sup>

防腐剂在食品的脂肪和水相中溶解度的比值称为防腐剂的油水分分配系数。由于微生物出现在水相,因此进入

脂肪相中的山梨酸无形中损失了。食品的成分对山梨酸在食品中的油水分分配系数有一定影响,增加水可溶性食品成分的浓度,如糖和盐,就增加了山梨酸的油水分分配系数,即降低了山梨酸在水相中的溶解度,相应地削弱了山梨酸的防腐作用。但山梨酸与糖、盐会产生协同效应,其抗微生物作用不但不会减弱反而会加强。除了糖、盐,山梨酸还能与其他有机酸、酯、抗氧化剂等产生协同效应。山梨酸与醋酸的协同效应可用于甜黄瓜的生产中阻止乳酸酶和其他不希望微生物的生长,并可用于蛋黄酱和色拉调味品。山梨酸和甲酸及 SO<sub>2</sub> 的协同效应能抑制黑曲霉(*Asp. niger*)的生长,山梨酸与亚硝酸盐结合使用于肉制品抑制肉毒菌的作用大于单独使用亚硝酸盐,从而可减少亚硝酸盐的用量。

## 9. 用途

山梨酸及山梨酸钾由于毒性低,食品的 pH 值高达 6.5 时使用后仍有防腐效果,对食品的口味影响极小,因此是世界上应用最广泛的防腐剂。山梨酸及其钾盐在中国、日本、美国的使用范围及最大使用量见表 10~表 12。

表 10 中国使用山梨酸及山梨酸钾的卫生标准<sup>[127]</sup>

| 使用范围                    | 最大使用量<br>g/kg | 备注                                              |
|-------------------------|---------------|-------------------------------------------------|
| 酱油、醋、果酱类、人造奶油、琼脂软糖      | 1.0           | 浓缩果汁不得超过 2g/kg<br>山梨酸及山梨酸钾同时使用时,以山梨酸计,不得超过最大使用量 |
| 低盐酱菜、面酱类、蜜饯类、山楂糕、果味露、罐头 | 0.5           |                                                 |
| 果汁类、果子露、葡萄酒、果酒          | 0.6           |                                                 |
| 汽酒、汽水                   | 0.2           |                                                 |

表 11 日本使用山梨酸及山梨酸钾的范围<sup>[128]</sup>

| 使用范围                       | 最大使用量<br>g/kg |
|----------------------------|---------------|
| 鱼肉制品、鲸肉制品、肉类食品、海胆酱         | 2             |
| 墨鱼、章鱼熏制品、鱼、其干制品            | 1.5           |
| 面团、煮豆、馅料、咸萝卜、腌菜类           | 1             |
| 果酱、番茄酱、醋泡子、干李子             | 0.5           |
| 甘油                         | 0.3           |
| 发酵乳(乳酸菌饮料原料)、乳酸菌饮料、干酪、人造黄油 | 0.05          |

表 9 山梨酸在不同 pH 值的离解情况<sup>[124,125]</sup>

| pH 值 | 未离解山梨酸, % (重量) |
|------|----------------|
| 7.00 | 0.6            |
| 6.00 | 6.0            |
| 5.80 | 7.0            |
| 5.00 | 37.0           |
| 4.75 | 50.0           |
| 4.40 | 70.0           |
| 4.00 | 86.0           |
| 3.70 | 93.0           |
| 3.00 | 98.0           |

表 12 美国使用山梨酸及山梨酸钾的范围<sup>[129,130]</sup>

| 使用范围                          | 使用量, %    |
|-------------------------------|-----------|
| 乳制品(乳酪、乳酪制品、酸乳酪等)             | 0.05~0.30 |
| 焙烤食品(饼干、面饼、面粉团、焙烤食品)          | 0.03~0.30 |
| 蔬菜(生食蔬菜、发酵蔬菜、醋渍蔬菜、橄榄菜、调味品)    | 0.02~0.20 |
| 水果(干水果、果汁、果酱、果冻、糖浆等)          | 0.02~0.25 |
| 饮料(酒、碳酸饮料、不含碳酸饮料、水果饮料)        | 0.02~0.10 |
| 其他(生菜调味品、烟熏鱼、咸鱼、人造奶油、糖果、蛋黄酱等) | 0.05~0.20 |

### 9.1. 脂肪产品

山梨酸比其他酸性防腐剂有较小的油/水分配系数,以人造奶油为例,山梨酸的油/水分配系数为3:1,而苯甲酸为6:1。故山梨酸在脂肪和水的乳浊液中能在水相中保持较高的比例。由于微生物易在水相中繁殖,因此山梨酸较苯甲酸有更强的抑菌能力。作为人造奶油的防腐剂,山梨酸的使用量为0.05~0.1%<sup>[131,132]</sup>。使用时山梨酸加于脂肪相,如山梨酸钾则加于水相。山梨酸盐也常用以保存蛋黄酱或含有蛋黄酱的食品,因蛋黄酱是水包油的乳浊液,比油包水乳浊液更易受微生物的侵蚀。在加工奶油过程中加入0.1%山梨酸钾,在-20℃、27℃和37℃贮藏过程中对霉菌和大肠杆菌等都有明显的抑菌作用<sup>[133]</sup>。

### 9.2. 酪制品

山梨酸能在高达6.5的pH值时仍有抑菌能力,对抑制霉菌有特效,并能阻止生成霉菌毒素微生物(mycotoxin-forming microorganisms)的繁殖,适用于各种类型的干酪以防止腐变,是山梨酸最主要的用途之一。根据干酪的不同情况,采用不同形式的山梨酸。

- (1) 在新鲜或加工的干酪中加入山梨酸或山梨酸钾;
- (2) 在盐水溶液中加入山梨酸钾;
- (3) 撒在干酪上用山梨酸粉末;
- (4) 用于浸渍、喷或洗干酪使用山梨酸钾的水溶液;
- (5) 处理成熟的硬干酪使用山梨酸钙浮基液;
- (6) 用于防霉的包装材料可用山梨酸、山梨酸钾或山梨酸钙为抑制霉的有效组分。

在新鲜干酪加工时,加入山梨酸的浓度常为0.05~0.07%<sup>[134,135]</sup>。干酪表面处理所需山梨酸的浓度为0.1~0.4g/dm<sup>2</sup><sup>[136]</sup>,包装材料上抑霉所需山梨酸的浓度为2~4g/dm<sup>2</sup><sup>[137~139]</sup>。

### 9.3. 肉制品

60年代报道,用含有二甲酸乙二醇酯(200~400ppm)和山梨酸(100ppm)的冰保存家禽比用普通冰可延长1倍以上的保鲜期<sup>[140]</sup>。70年代以来着重研究腌肉中使用山梨酸或山梨酸和少量亚硝酸钠以抑制肉毒杆菌和其他能生成毒素细菌的生长。虽然单独使用山梨酸不能有效地抑制上述细菌的生成,然而将山梨酸盐和少量亚硝酸钠(40ppm)或磷酸盐复合使用时,于pH 6左右,在肉制品中能与亚硝酸钠同样甚至更有效地抑制梭菌属和生成毒素细菌的增殖<sup>[141~143]</sup>。在腌咸肉中加入0.26%山梨酸钾和0.004%亚硝酸钠可减少亚硝胺的生成并可延长抑制肉毒毒素的货架时间<sup>[144,145]</sup>。在腌香肠中加入0.04%亚硝酸钠和0.2%山梨酸可以延长肉毒毒素的生长时间<sup>[146,147]</sup>。在肉中添加0.1~0.4%山梨酸钙和0.005%亚硝酸钠所制成的腌肉可有效地抑制肉毒杆菌的生长并能保持原有色泽<sup>[148]</sup>。

新鲜的家禽用山梨酸钾溶液浸渍后可大幅度减少细菌的繁殖,比冷冻保藏可延长1倍以上时间<sup>[149]</sup>。美国药物管理局在1981年允许干香肠用2.5%山梨酸钾浸渍以防止霉菌的生长。不腌真空包装的熟家禽如加入0.2~0.25%山梨酸钾可抑制细菌生长10天以上<sup>[150]</sup>。腌火腿喷以10%山梨酸钾在30天内无细菌生长<sup>[151]</sup>。山梨酸用于肉食品的防腐已有完整的报道<sup>[152]</sup>。1981年FDA确认山梨酸盐用于肉食、新鲜家禽及家禽制品为公认安全的添加剂<sup>[153]</sup>。

### 9.4. 鱼制品

山梨酸在鱼制品中用作霉菌的抑制剂,可用于鱼香肠或其他东方的鱼制品中。根据日本窒素(Chisso)株式会社介绍,主要由金枪鱼肉组成、加工时在80℃加热40min的鱼肉香肠,若添加0.1~0.2%的山梨酸,可在98%湿度和30℃条件下储存16天,不发生任何腐坏现象;如不添加山梨酸,在同样条件下存放3天即腐坏变质。日本鱼糕加工时加入0.26%山梨酸钾、5%乙醇,在25℃下可以贮藏1周以上,如果用0.26%山梨酸钾、3%乙醇和1%甘氨酸复配的防腐剂则效果更好<sup>[154]</sup>。烟熏鱼或鱼干可放在5%山梨酸钾溶液中浸渍片刻或在1%山梨酸钾溶液中浸10min,取出后烘干或烟熏可抑制霉及酵母的生长<sup>[155,156]</sup>。新鲜鱼可放在含有0.5%山梨酸钾的冰中保存,或在2.5~5.0%山梨酸钾的溶液中浸渍<sup>[157,158]</sup>。新鲜的红鲑和大马哈鱼可在60% CO<sub>2</sub>:20% N<sub>2</sub>:20% O<sub>2</sub>的气体下用含有1%山梨酸钾的冰保存,在1个月内不会变质<sup>[159]</sup>。山梨酸钾可以抑制耐冷腐败细菌的生长,前提是鱼必须非常新鲜<sup>[160]</sup>。

### 9.5. 蔬菜制品

水溶性山梨酸盐常用于保存发酵蔬菜和腌制蔬菜。

乳酸发酵的蔬菜制品,在发酵前加入 0.05~0.15% 山梨酸钾可防止因霉和酵母所引起的膜生成,而这样低剂量的山梨酸钾很少影响乳酸的发酵作用,为生产创造了一个清洁环境<sup>[161,162]</sup>,从而使收率提高 20%<sup>[163]</sup>。在腌制蔬菜产品中,在 15~20% 的盐溶液中加入 0.02~0.05% 的山梨酸盐可以推迟酵母泥的形成。醋渍小胡瓜和橄榄加入 0.1~0.2% 的山梨酸钾可以防止酵母和霉的侵袭。中国的酱油、面酱类等发酵产品中,山梨酸钾是最好的防腐剂<sup>[164]</sup>。山梨酸和食盐或醋复合使用可保存番茄。日本生产的腌菜如用高温灭菌,会影响其口味,若添加 0.05~0.1% 山梨酸钾可在低温下灭菌,不会影响口味。

## 9.6. 水果制品

水果制品包括干果、果酱、果汁及蜜饯等。消费者希望干果有相当高的湿度,然而湿度有利于霉和酵母的生长,对高湿度干果的保存可添加 0.02~0.05% 的山梨酸盐。

山梨酸虽能抑制微生物的增殖,然而不能防止因氧化或酶催化所引起的损害,因此仍需同时加入少量二氧化硫。在果酱、果糕、果胶中因含糖量较高,添加 0.005% 山梨酸就足够达到防腐目的。在有些国家中家庭自制果酱也用山梨酸作为防腐剂。

山梨酸在不同的 pH 及水活度下可提高各种破坏性细菌的热敏性<sup>[165,166]</sup>。添加山梨酸盐结合适当加热的协同效应可有效地防止微生物的破坏作用,因此,对苹果酱、生梨片、香蕉片、水果色粒、草莓酱等添加 0.025~0.06% 山梨酸盐后仅适当加热就可达到延长保存期的目的<sup>[167,168]</sup>。山梨酸和辐照配合使用也有协同效应<sup>[169]</sup>。

## 9.7. 饮 料

山梨酸钾和少量二氧化硫复合使用可以防止由于氧化、霉及细菌所引起的腐败,常用以保存果汁类饮料。在加工过程中消毒也很重要,使霉失去活性和减少细菌的数量。根据果汁的性质和希望保存的时间,添加山梨酸的数量在 0.05~0.2% 之间。在软饮料中,用 50~100mg/L 山梨酸和 100~200mg/L 维生素 C 一起使用可有效地防止因细菌所引起的腐变<sup>[170]</sup>。许多产酒国家常用山梨酸以防止酒再发酵,因酒中正常量的二氧化硫对抑制酵母的作用极低,不能防止酒发生再发酵作用,使用过量的二氧化硫会影响酒的香味和口味。每升酒中添加 200mg 山梨酸和 20~40mg 的游离二氧化硫可对酒产生良好和综合的防腐效果<sup>[171]</sup>。酒在添加山梨酸前应尽可能减少微生物的存在。由于山梨酸不能防止霉变、细菌发酵及氧化,而二氧化硫的抗菌范围和山梨酸不同,并能抑制乳酸菌的繁殖,不使山梨酸还原成山梨醇,因此,山梨酸必须和二氧化硫复合使用<sup>[172]</sup>。在乳酸饮料中加入 0.02~0.04g/kg 的山梨酸可有效抑制霉菌和酵母菌的繁

殖<sup>[173]</sup>。

## 9.8. 焙烤制品

山梨酸盐和丙酸盐一样可用于酵母发酵和化学发酵的焙烤制品中以防止霉变。山梨酸比丙酸允许使用更高的 pH 范围,抑菌能力强,尤其能有效抑制裸麦面包上的霉。山梨酸钾可加在面粉团中,也可同时将山梨酸钾溶液喷于产品外表面以延长保存时间。山梨酸钾的总用量在面包中为 0.03%,在玉米饼中为 0.5%,在化学发酵的巧克力饼中为 0.2~0.3%<sup>[174]</sup>。山梨酸并能抑制黄曲霉毒素的生长而不影响发酵粉的作用,如由于山梨酸抑制酵母的作用而影响面包的发酵,可适当增加酵母的用量或延长发酵时间。山梨酸和棕榈酸的混合酸酐本身虽无抑菌作用,然在焙烤过程中能分解出山梨酸而对面包起防腐作用<sup>[175]</sup>。这种混合酸酐对面包发酵毫无影响,但由于价格关系尚不能在面包生产中推广使用。

## 9.9. 糖果制品

山梨酸对 pH 值高糖果的防变质很有效。并对抑制有嗜渗压酵母(osmophilic yeast)的能力较强,口味中性,适用于保存巧克力和胡桃糖馅等糖果制品。根据制品的糖及酸的含量和其他影响防腐作用的因素,山梨酸的使用量在 0.05~0.2% 之间<sup>[176]</sup>。

## 9.10. 其 他

### 9.10.1. 动物食品

动物食品中可添加 0.1~0.3% 山梨酸以延长保存时间。并可通过调节 pH 值、糖和盐的含量,添加丙二醇等润湿剂,减少水活度和适当的加热等措施以提高山梨酸的抗微生物作用<sup>[177,178]</sup>。

### 9.10.2. 动物饲料

动物饲料中作为防腐剂。在饲料中加入 0.02~0.04% 山梨酸可使饲料在保存期间减少淀粉及脂肪的损耗,从而在喂食后可增加小鸡及猪的体重<sup>[179~181]</sup>。

### 9.10.3. 化 妆 品

化妆品如在香波和银耳珍珠霜等营养性润肤品中加入 0.1~0.2% 山梨酸可防止腐变<sup>[182]</sup>。

### 9.10.4. 蚕病防治

用 0.1~1.0% 山梨酸钾喷射过的桑叶喂蚕,可防止蚕患由于细菌、霉菌和病毒引起的疾病<sup>[183]</sup>。

### 9.10.5. 包装材料的抑菌

涂有山梨酸钾的包装材料用以包装干酪、人造奶油、

奶油、切片面包,能防止霉菌的侵袭。山梨酸钾的用量为  $1 \sim 3 \text{g/m}^2$ 。用 1% 山梨酸和 1% 苯甲酸处理过的包装材料具有抗菌能力,可用以制造易受青霉和黄曲霉侵袭而腐败的柠檬、柑桔类等水果的包装容器<sup>[18]</sup>。

## 参考文献

- [1] Eisner, U., Elvidge, J., Linstead, R., *J. Chem. Soc.*, 1375(1953).
- [2] Hofmann, A. W., *Lieb. Ann. Chem. Pharm.*, **110**, 129 (1859).
- [3] Doebner, O., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **33**, 2140(1900).
- [4] DE 881299 (1939), Muller, E. (L. G. Farbenindustrie Ludwigshafen).
- [5] US 2379294(1945), Gooding, C. M. (Best Foods Inc.).
- [6] Lück, E., *Food Addit.*, **7**, 122(1976).
- [7] Sofos, J. N., Busta, F. F., *J. Food Prot.*, **44**, 614(1981).
- [8] Sofos, J. N., Busta, F. F., Allen, C. E., *J. Food Prot.*, **42**, 739(1979).
- [9] Robach, M. C., Sofos, J. N., *J. Food Prot.*, **45**, 374 (1982).
- [10] 全国食品添加剂标准化技术委员会,《食品添加剂法规与技术资料专辑》,74 页,全国化工商品情报中心站,1986 年。
- [11] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 21, p. 403, 1983.
- [12] U. S. Bureau of Mines, Report 7132, May, 1968.
- [13] Trolle-Lassen Co., *Arch. Pharm. Org. Chem.*, **66**(23), 1235(1959).
- [14] Polyanskii, N. G. et al., *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, **39**, 2005(1966).
- [15] Lück, E., "Sorbinsäure", Band 1, Behr's Verlag GmbH, Hamburg, 1969.
- [16] Branen, A. L., Davidson, P. M., "Antimicrobials in Food", p. 143, Marcel Dekker Inc., New York, 1983.
- [17] Sudborough, J. J., Thomas, J., *J. Chem. Soc.*, **97**, 2450 (1910).
- [18] Kachel, E., Fittig, R., *Annalen der Chemie*, **168**, 287 (1873).
- [19] Fittig, R., Barringer, J. B., *Annalen der Chemie*, **161**, 323 (1872).
- [20] Ingold, C. K., Pritchard, G. J., Smith, H. G., *J. Chem. Soc.*, 82~84(1934).
- [21] Ingold, C. K., Pritchard, G. J., Smith, H. G., *J. Chem. Soc.*, 79(1934).
- [22] Schlotterbeck, E. F., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **37**, 2357 (1904).
- [23] Fittig, R., *Lieb. Ann. Chem. Pharm.*, **161**, 307 (1872).
- [24] US 3126401 (March, 1964), Ecke, G. (Ethyl Corporation).
- [25] Wilson, C. L., *Trans. Electroch. Soc.*, **75**, 361(1939).
- [26] Farmer, E. H., Galley, R. E., *J. Soc. Chem.*, 431, 434 (1932).
- [27] Heinänen, P., *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A*, **49**(4), 112 (1938).
- [28] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 21, p. 404, 1983.
- [29] Fujiwara, K. et al., *Nippon Hashasen Kobunshi Kenkyu Kyokai Nempo*, **4**, 183(1962).
- [30] Patilova, I. N., *Tr. Mezhd. Kongr. Metallov (Moscow)*, **2**, 32(1966).
- [31] Kubn, R., Grundmann, Chr., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **69**, 227(1936).
- [32] Heinänen, *Ann. Acad. Sci. Fenn. (A)*, **59**Nr. **13**, 15 (1943).
- [33] Heinänen, *Ann. Acad. Sci. Fenn. (A)*, **59**Nr. **13**, 16 (1943).
- [34] PL 56422 (Dec., 1968), Andrzej, Z. (Chemiczna Spoldzidnia Pracy "Synyza").
- [35] PL 47632(Oct., 1963), Nagrodzka, I. et al. (Tarchomin-skie Zaklady Farmaceutyczne "Polfa").
- [36] SU 169520(Mar., 1965), Markerich, S. M., Markerich, V. S. (Sci. Research Institute of Syn. Alc. and Org. Product).
- [37] Markerich, V. S., Markerich, S. M., *Khim Promst (Moscow)*, **12**, 898(1973).
- [38] SU 191539 (Jan., 1967), Markroich, A. V., Kharin, Z. Y., Deeva, V. E.
- [39] DE 1244768 (July, 1967), Fernholz, H., Jacobsen, G. (Farbwerke Hoechst AG).
- [40] FR 1381867, (Dec., 1964), (Farbwerke Hoechst AG).
- [41] US 2887496(May, 1959), Amelio, E. M., Lashley, E. R. (Union Carbide Corp.).
- [42] DE 2518974 (Nov., 1975), Tsujino, Y., Miyashita, M., Hashimoto, T. (Nippon Syn. Chem. Ind. Co. Ltd.).
- [43] JP—Kokai 77—83317 (July, 1977), Goi, M., Miyashita, M., Hashimoto, T. (Nippon Syn. Chem. Ind. Co. Ltd.).
- [44] JP—Kokai 77—83316 (July, 1977), Goi, M., Miyashita, M., Hashimoto, T. (Nippon Syn. Chem. Ind. Co. Ltd.).
- [45] EP 83914 (July, 1983), R. Charles, H. (Monsanto Co.).
- [46] US 2484067 (Oct., 1949), Boese, A. B. Jr. (Union Carbide Corp.).
- [47] Hagemeyer, H. J., *Ind Eng. Chem.*, **41**, 765 (1949).
- [48] DE 2659292 (Jan., 1972), Guenther, M. et al. (Badische Aniline und Soda Fabrik AG).
- [49] EP 53793 (Jan., 1982), Dieter, A., Joerg, B., Heinrich, L. (Hoechst AG).
- [50] DE 1643758 (Dec., 1970), Erich, H., Werner, K. (Badische Aniline und Soda Fabrik AG).
- [51] JP 70—09368 (Apr., 1970), Nakamura, H. (Japan Syn. Chem. Ind. Co. Ltd.).

- [52] PL 56330 (Oct., 1968), Andrzej, Z. (Chemia Spółdzielnia Pracy "Synteza").
- [53] JP 64-13849 (Aug., 1964), Nakamura, H. (Nippon Gohsei).
- [54] JP 70-9368 (Apr., 1970), Nakamura, O. (Nippon Gohsei).
- [55] JP-Kokai 80-22626 (Feb., 1980), Sato, K. (Daicel Chem. Ind. Ltd.).
- [56] JP 70-16445 (Jan., 1970), Nakamura, H., Nakajima, J. (Japan Syn. Chem. Ind. Co. Ltd.).
- [57] DE 1042573 (Nov., 1958), Fernholz, H. et al. (Farbwerke Hoechst Akt.-Ges.).
- [58] SU 213827 (Nov., 1968), Polyanskii, N. G., Molchanov, N. Y., Utkin, B. N.
- [59] GB 868028 (May, 1961), Jowitt, H. (Distillers Co. Ltd.).
- [60] FR 1309051 (Nov., 1962), Rodleben (VEB Deutsches Hydrierwerk).
- [61] JP 70-36315 (Nov., 1970), Takasu, I. et al. (Daicel Co. Ltd.).
- [62] US 3574728 (Apr., 1971), Takasu, I. et al. (Daicel Co. Ltd.).
- [63] FR 1522185 (Apr., 1968), (Wacker-Chemie GmbH).
- [64] ES 420829 (Apr., 1976), Ruiz de Alda Iturria Ramon.
- [65] US 3022342 (Feb., 1962), Fernholz, H. et al. (Hoechst).
- [66] US 3021365 (Feb., 1962), Fernholz, H. et al. (Hoechst).
- [67] DE 1150672 (June, 1963), Probst, O. (Hoechst).
- [68] US 3490029 (Mar., 1970), Fernholz, H., Neu, H. (Hoechst).
- [69] DE 1064054 (Aug., 1959), Fernholz, H. et al. (Farbwerke Hoechst Akt.-Ges.).
- [70] JP 74-03975 (Jan., 1974), Kanai, N. et al. (Chisso Corp.).
- [71] DE 1925538 (Nov., 1970), Gerhard, K., Hellmuth, S. (Wacker Chemie GmbH).
- [72] PL 56423 (Dec., 1968), Andrzej, Z., Boguslav, H. (Chem. Spółdzielnia Pracy "Synteza").
- [73] CA 898273 (Apr., 1972), Smith, R. G. et al. (Chemcel Ltd.).
- [74] JP-Kokai 74-24912 (Mar., 1974), Masanobu, M., Ichizo, U. (Nippon Syn. Chem. Ind. Co. Ltd.).
- [75] JP 73-37014 (Nov., 1973), Morishima, A. et al. (Chisso Corp.).
- [76] JP 73-37015 (Nov., 1973), Kanei, N. et al. (Chisso).
- [77] DE 2241863 (Feb., 1974), Hansjoerg, H. et al. (Farbwerke Hoechst AG).
- [78] DE 2236076 (Jan., 1974), Hansjoerg, H., Arpe, H. J. (Farbwerke Hoechst AG).
- [79] DE 2165219 (July, 1973), Hansjoerg, H., Arpe, H. J. (Farbwerke Hoechst AG).
- [80] DE 2236143 (Jan., 1974), Hansjoerg, H., Arpe, H. J. (Farbwerke Hoechst AG).
- [81] JP-Kokai 79-163516 (Dec., 1979), Sato, K. (Daicel Chem. Ind. Ltd.).
- [82] DE 1931461 (Dec., 1970), Gerhard, K., Heinz, L. (Wacker Chemie GmbH).
- [83] JP 79-103821 (Aug., 1979), (Nippon Syn. Chem. Ind. Co. Ltd.).
- [84] EP 153292 (Aug., 1985), Clay, B. M. et al. (Monsanto Co.).
- [85] JP Kokai 85-152439 (Aug., 1985), Kamei, N. et al. (Daicel Chem. Ind. Ltd.).
- [86] JP-Kokai 86-127938 (Feb., 1986), Aoyama, H. et al. (Daicel Chem. Ind. Ltd.).
- [87] JP-Kokai 86-117535 (Jan., 1986), Kamei, N. et al. (Daicel Chem. Ind. Ltd.).
- [88] 《世界精细化工产品技术经济手册》，53~54页，化学工业部科学技术情报研究所，北京，1988年12月。
- [89] 凌关庭等编，《食品添加剂手册》，上册，296页，化学工业出版社，北京，1989年12月。
- [90] 吕绍杰主编译，《日本食品添加剂公定书》，第5版，248~249页，化学工业部标准化研究所，北京，1986年。
- [91] 凌关庭等编，《食品添加剂手册》，上册，293页，化学工业出版社，北京，1989年12月。
- [92] 《食品化学药典》，第3版，416~417页，甘肃省质量能源标准化信息中心，1988年。
- [93] 吕绍杰主编译，《日本食品添加剂公定书》，第5版，249~250页，化学工业部标准化研究所，北京，1986年。
- [94] Spanyar, P., Sandor, A., *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **108**, 402 (1958).
- [95] Schmidt, H., *Dtsch. Lebensm. Rundsch.*, **58**, 1 (1962).
- [96] Alderton, G., Lewis, J. C., *Food Res.*, **23**, 338 (1958).
- [97] Owen, J. L., Calvert, C. M., Simons, R. L., Ruff, L., Emery, E. M., "Monsanto Co. Report No. OA-81-M<sub>1</sub>", St. Louis, Mo., 1981.
- [98] Graveland, A., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **55**, 1024 (1972).
- [99] Maxstadt, J. J., Karasz, A. B., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **55**, 7 (1972).
- [100] La Croix, D. E., Wong, N. P., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **54**, 361 (1971).
- [101] Benrett, M. C., Petrus, B. R., *J. Food Sci.*, **42**, 1270 (1977).
- [102] Park, G. L., Nelson, D. B., *J. Food Sci.*, **45**, 1629 (1981).
- [103] Deuel, H. J., Alfin-Slater, R., Weil, C. S., Smyth, H. F., *Food Res.*, **19**, 1~12 (1954).
- [104] Smyth, H. F., Carpenter, C. P., *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, **30**, 63~68 (1948).



- [105] Sado, I., *Nippon Eiseigaku Zasshi*, **28**, 463~476 (1973).
- [106] Cremer, H. D., Tolckmitt, W., Wenderhold, J., *J. Klin. Wochenschr.*, **37**, 304 (1959).
- [107] Demarce, G. E. et al., *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **44**, 619~621 (1955).
- [108] Lang, K., *Arzneim. Forsch.*, **10**, 997~999 (1960).
- [109] Shtenberg, A. J. et al., *Food Cosmet. Toxicol.*, **8**, 369~380 (1970).
- [110] Gaunt, I. F. et al., *Food Cosmet. Toxicol.*, **13**, 31~45 (1975).
- [111] Dickens, F., Jones, H. E. H., Waynforth, H. B., *Brit. J. Cancer*, **22**, 762~768 (1968).
- [112] Lück, E., "Sorbinsäure Chemie Biochemie Mikrobiologie-Technologie", Band 2, S. 21, Behr's Verlage, Hamburg, 1972.
- [113] Deuel, H. J. et al., *Food Res.*, **19**, 13~19 (1954).
- [114] "Code of Federal Regulation", Title 21, 1823089, 1823225, 1823640 and 1823795.
- [115] Lück, E., "International Flavor and Additives", pp. 122~127, United Trade Press Ltd., London, 1976.
- [116] Lück, E., *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **153**, 42~52 (1973).
- [117] Martoadiprawito, W., Whitaker, J. R., *Biochim. Biophys. Acta*, **77**, 536~544 (1963).
- [118] Azukas, J. J., "Sorbic Acid Inhibition of Enolase from Yeast & Lactic Acid Bacteria", Thesis, Michigan State Univ., 1962.
- [119] Rehm, H. J., *Zentralbl. Bakteriell. Parasitenkd. Infektionskr. Hyg., Abt. 2*, **121**, 492~502 (1967).
- [120] Lukas, E. M., *Zentralbl. Bakteriell. Parasitenkd. Infektionskr. Hyg., Abt. 2*, **117**, 485~509 (1964).
- [121] Math, E. H., Capp, C. M., *J. Dairy Sci.*, **49**, 1197~1205 (1966).
- [122] Crowell, E. A., Guymon, J. F., *Am. J. Enol. Vitic.*, **26**, 97~102 (1975).
- [123] Rymon, L., Lück, E., *Wein Obstbau Klosterneuberg*, **25**, 387~394 (1975).
- [124] Sauer, F., *Food Technol.*, **31**, 66 (1977).
- [125] Sofos, J. N., Busta, F. F., *J. Food Prot.*, **44**, 614 (1981).
- [126] Alfred, L. B., Davidson, P. M., "Antimicrobials in Food", p. 147, Marcel Dekker Inc., 1983.
- [127] GB 2760-86 (1986).
- [128] チッソ株式会社, "食品の防腐方法と防腐剤".
- [129] Pfizer Chem. Division, "Food Preservation, Sorbistat Sorbistat-K Mycoban Sod. Benzoate", Pfizer Inc., New York, 1974.
- [130] Monsanto Co., "Sorbic Acid & Potassium Sorbate for Preserving Food Freshness & Market Quality", St. Louis, Mo., 1978.
- [131] Doherty, C. J., "Technical Service Report", Union Carbide Corp., 1965.
- [132] Becker, E., Roeder, I., *Fette Seifen Austriem.*, **49**, 321 (1957).
- [133] Kaul, A., Singh, T., Kula, R. K., *J. Food Prot.*, **44**(1), 33~34 (1981).
- [134] Perry, G. A., Lawrence, R. L., *J. Agric. Food Chem.*, **8**, 374~376 (1950).
- [135] Glandorf, K., Lück, E., *Molk. Ztg. (Hildesheim)*, **23**, 1043~1044 (1969).
- [136] Dincher, E., *Vet. Med. Nauki.*, **19**(8), 114~120 (1982).
- [137] Smith, D. P., Rollin, N. J., *Food Res.*, **19**, 59~65 (1954).
- [138] Lück, E., *Dtsch. Lebensm. Rundsch.*, **50**, 353~357 (1962).
- [139] Zawyslora, D. V., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Pishch. Tekhnol.*, **4**, 28~31 (1982).
- [140] Socrates, A. et al., *Food Tech.*, **15**, 361~364 (1961).
- [141] Ivey, F. J., Robach, M. C., *J. Food Sci.*, **43**, 1782~1785 (1978).
- [142] Ivey, F. J. et al., *J. Food Protect.*, **41**, 621~625 (1978).
- [143] Leistner, L., Bem, Z., Hochelmann, H., "Potassium Sorbate — An Alternative to Nitrite in Meat Production", **W 2**, 1~9, Proc. 24th Europ. Meat Res. Congr., 1978.
- [144] "Shelf Life Sensory Cooking & Phy. Characteristic of Bacon Cured With Varying Level of Sodium Nitrite & Potassium Sorbate", U. S. Department of Agriculture, July, 1979.
- [145] Ivey, F. J. et al., *J. Food Protect.*, **41**, 621~625 (1978).
- [146] Robach, M. C., *Appl. Environ. Microbiol.*, **38**, 840 (1978).
- [147] Sofos, J. M. et al., *Appl. Environ. Microbiol.*, **39**, 1103 (1979).
- [148] US 4277508 (July, 1981), Sato Kunito et al. (Armour & Co.).
- [149] Robach, M. C. et al., *J. Food Tech.*, **15**, 543 (1980).
- [150] Robach, M. C. et al., *J. Food Sci.*, **45**, 638 (1980).
- [151] Baldock, J. D. et al., *J. Food Prot.*, **42**, 780 (1979).
- [152] Robach, M. C., Sofos, J. N., *J. Food Prot.*, **45**, 374 (1982).
- [153] Miller, S. A., *Fed. Regist.*, **46**(76), 22808 (Apr. 21, 1981); "Petition", No. GRASP IGO 272.
- [154] Yoneda, T., Yamashita, T., *Hiroshima-ken Shokuhin Kogyo Shikenjo Kenkyu Hokoku*, **15**, 21~26 (1980).
- [155] Gemincier, J. J., *Food Technol.*, **13**, 459 (1959).
- [156] Boyd, J. W., Tarr, H. L. A., *Food Technol.*, **9**, 411 (1953).

- [157] Wessels, J. P. H. et al., *J. Food Technol.*, **7**, 303 (1972).
- [158] Tomlinson, N. et al., "Technical Report", No. 783, Canadian Fisheries & Marine Service, Vancouver, 1978.
- [159] Fey, M. S., Regenstein, J. M., *J. Food Sci.*, **47**(4), 1048~1054(1982).
- [160] Debevere, J. M., Voets, J. P., *J. Applied Bacteriol.*, **35**, 351(1972).
- [161] Costilow, R. N. et al., *Appl. Microbiol.*, **3**, 341~345 (1955).
- [162] Lück, E., *Ind. Obst.-U. Gemuseverwertung*, **51**, 410~414(1966).
- [163] Courtial, W., *Ind. Obst.-U. Gemuseverwertung*, **53**, 381~383(1968).
- [164] Kato, H., Yoshii, H., *Nippon Shokuhin Kagyo Gakkai-Shi*, **13**, 137~140(1966).
- [165] Beuchat, L. R., *J. Food Sci.*, **46**, 771(1981).
- [166] Beuchat, L. R., *J. Food Prot.*, **44**, 450(1981).
- [167] Robinson, J. R., Hill, C. H., *Food Technol.*, **16**, 77 (1962).
- [168] US 2992114(July, 1961), Weaver, E. A. (U. S. Government).
- [169] Niven, C. F., Chesbro, W. R., *Antibiot. Annu.*, **855**, (1956~1957).
- [170] Mavlan, M. I., Alimukhamedova, O. Sh., *Uzb. Biol. Zh.*, **2**, 9~12(1977).
- [171] Teodorescu, S., Septilici, G., *Bull. O. I. V. (Office International Vigne Vin.)*, 517~524(1965).
- [172] Lueck, E., "Antimicrobial Food Additive", p. 193, Springer-Verlag, Berlin, Heideberg, New York, 1980.
- [173] Matsumoto, M. et al., *Tokyo Toritsu Eisei Kenkyusho Kenkyu Nempo*, **27** 1, 146~148(1976).
- [174] Melnick, D. et al., *Food Res.*, **21**, 133(1956).
- [175] Neu, H., *Dtsch. Lebensm Rundsch.*, **69**, 401~404 (1973).
- [176] Lueck, E., "Antimicrobial Food Additive", pp. 194~195, Springer-Verlag, Berlin, Heideberg, New York, 1980.
- [177] Davis, R., Birch, G. G., Parker, J. J., "Intermediate Moisture Foods", Applied Science Publishes Ltd., London, 1976.
- [178] Desrosier, N. W., "The Tesh. of Food Preservation", pp. 365~383, AVI Publishing Co., Westport, Conn., 1971.
- [179] Dilworth, B. C., Chen, T. C., Day, E. J. et al., *Poult. Sci.*, **6**, 1445(1979).
- [180] Suwarthep, M., Parkhwst, C. R. et al., *Poult. Sci.*, **7**, 1741(1981).
- [181] Dust, G., Lück, E., "Sorbinsaure", Band 3, p. 131, Bohr's Verlag GmbH, 1970.
- [182] SU 971332(Nov., 1982), Kohoshvili, E. M. et al. (Dzintars Perfumes & Cosmetic Plant).
- [183] JP—Kokai 82—38222(Aug., 1982), (Chugai Pharceutical Co. Ltd.)
- [184] Tulchinskaya, V. P. et al., *Mikrobiai Zh. (Kiev.)*, **42** (3), 319~323(1980).
- [185] *Chemical Marketing Report*, (July 12), (1993).
- [186] *Chemical Marketing Report*, (Aug. 2), (1993).